



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

**Σύνθεση Νανοσωματιδίων Αργύρου και
Φασματοσκοπική Διερεύνηση Πλασμονικών Ιδιοτήτων
σε Δείγματα Ελαιολάδου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Εμμανουέλας Περάκη

Επιβλέπων : Ευάγγελος Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Νοέμβριος 2025



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

**Σύνθεση Νανοςωματιδίων Αργύρου και
Φασματοσκοπική Διερεύνηση Πλασμονικών Ιδιοτήτων
σε Δείγματα Ελαιολάδου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Εμμανουέλας Περάκη

Επιβλέπων : Ευάγγελος Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 5^η Νοεμβρίου 2025

.....
Ευάγγελος Χριστοφόρου

Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Εμμανουήλ Χουρδάκης

Επίκουρος Καθηγητής, ΕΜΠ

.....
Γεώργιος Παναγόπουλος

Επίκουρος Καθηγητής, ΕΜΠ

Αθήνα, Νοέμβριος 2025

.....
Εμμανουέλα Περάκη

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π

Copyright © Εμμανουέλα Περάκη, 2025

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Η φασματοσκοπία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία της σύγχρονης επιστημονικής έρευνας και μελετά την αλληλεπίδραση της ύλης υπο την διέγερση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης και φθορισμού ενός δείγματος, προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση και τη ποιότητα του, βρίσκοντας εφαρμογή σε πλήθος πεδίων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των πλασμονικών φαινομένων, δηλαδή των συλλογικών ταλαντώσεων ελεύθερων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια μεταλλικών νανοσωματιδίων. Οι ταλαντώσεις αυτές επηρεάζουν σημαντικά τα φασματοσκοπικά σήματα με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η μελέτη φαινομένων σε νανοκλίμακα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου και στη φασματοσκοπική διερεύνηση των πλασμονικών ιδιοτήτων τους σε δείγματα ελαιολάδου. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε θεωρητική μελέτη της σύστασης και των κατηγοριών ελαιολάδου καθώς και διερεύνηση των βασικών αρχών της νανοτεχνολογίας και ιδιαίτερα των πλασμονικών υλικών. Στη συνέχεια, ακολούθησε το πειραματικό μέρος στόχος του οποίου ήταν η δημιουργία και αξιοποίηση νανοσωματιδίων αργύρου με στόχο την ενίσχυση του φάσματος απορρόφησης και φθορισμού στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο (EVOO). Για τον σκοπό αυτό, συντέθηκαν νανοσωματίδια αργύρου μέσω της μεθόδου της χημικής συγκαταβύθισης και αφού χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά, προστέθηκαν στο καταλληλότερο δείγμα ελαιολάδου. Μέσα από μια σειρά μετρήσεων του φάσματος του ελαιολάδου πριν και μετά τη προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου, αξιολογήθηκε η ενίσχυση που αυτά προσφέρουν στην απορρόφηση και στο φθορισμό του δείγματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν εμφανή ενίσχυση των φασματοσκοπικών σημάτων γεγονός που διευκολύνει τον εντοπισμό και τη μελέτη ενώσεων του ελαιολάδου όπως τα καροτενοειδή, οι χλωροφύλλες και οι φαινολικές ενώσεις. Συνολικά, με τη ρύθμιση κατάλληλων πειραματικών παραγόντων, τα δεδομένα επιβεβαιώνουν τη δυνατότητα χρήσης πλασμονικών νανοσωματιδίων ως ενισχυτικούς παράγοντες για φασματοσκοπικές μελέτες.

Λέξεις-Κλειδιά

Νανοτεχνολογία, Πλασμονικός Συντονισμός (SPR), Ελαιόλαδο, Φασματοσκοπία Απορρόφησης UV-Vis, Φασματοσκοπία Φθορισμού, Νανοσωματίδια Αργύρου

Abstract

Spectroscopy is one of the most important tools in modern scientific research and studies the interaction of matter under the excitation of electromagnetic radiation. The analysis of the absorption and fluorescence spectra of a sample provides useful information about its composition and quality, finding application in a number of fields. Of particular interest is the study of plasmonic phenomena, i.e., the collective oscillations of free electrons on the surface of metal nanoparticles. These oscillations significantly affect spectroscopic signals, facilitating the study of phenomena at the nanoscale.

This thesis focuses on the synthesis of silver nanoparticles and the spectroscopic investigation of their plasmonic properties in olive oil samples. Initially, a theoretical study of the composition and categories of olive oil was carried out, as well as an investigation of the basic principles of nanotechnology and, in particular, plasmonic materials. This was followed by the experimental part, the aim of which was to create and utilize silver nanoparticles in order to enhance the absorption and fluorescence spectrum in extra virgin olive oil (EVOO). To this end, silver nanoparticles were synthesized using the co-precipitation method and, after being characterized spectroscopically, were added to the most suitable olive oil sample. Through a series of measurements of the olive oil spectrum before and after the addition of silver nanoparticles, the enhancement they offer in the absorption and fluorescence of the sample was evaluated. The results showed a clear enhancement of the spectroscopic signals, which facilitates the identification and study of olive oil compounds such as carotenoids, chlorophylls, and phenolic compounds. Overall, by adjusting appropriate experimental factors, the data confirm the possibility of using plasmonic nanoparticles as enhancing agents for spectroscopic studies.

KeyWords

Nanotechnology, Plasmonic Resonance (SPR), Olive Oil, UV-Vis Absorption Spectroscopy, Fluorescence Spectroscopy, Silver Nanoparticles

Ευχαριστίες

Θα ήθελα αρχικά να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες προς τον καθηγητή μου Ευάγγελο Χριστοφόρου για την εμπιστοσύνη, τη πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση. Πολύτιμη υπήρξε επίσης η συνεργασία με την κ. Ελένη Αλεξανδράτου, της οποίας η συμβολή στην πειραματική διαδικασία υπήρξε καθοριστική. Ακόμη, θα ήθελα να μοιραστώ την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου στο προσωπικό του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων και ιδιαίτερα στην Εμμανουέλα Μαγγιώρου και την Αθανασία Χούσου για την καθοριστική συμβολή και καθοδήγηση τους καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου καθώς η παρουσία τους υπήρξε ανεκτίμητη. Ιδιαίτερα, στους φίλους των φοιτητικών μου χρόνων και στους συμφοιτητές που στην πορεία έγιναν φίλοι, για όλες τις όμορφες στιγμές και τις αναμνήσεις που θα κρατώ πάντα μαζί μου.

Κλείνοντας, θα ήθελα να δώσω το μεγαλύτερο ευχαριστώ στην οικογένεια μου. Στη μητέρα μου, Ευαγγελία για την συνεχή ηθική στήριξη και στον πατέρα μου Χάρη, που είχε πάντα μια απάντηση σε κάθε μου ερώτηση. Στην αδερφή μου, Μαριέφη, για τη στήριξη και τη παρουσία της σε κάθε βήμα της ζωής μου. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στις δυο μου γιαγιάδες, Μαρία και Ευφροσύνη για την απεριόριστη αγάπη που μου έχουν δώσει όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract.....	7
Ευχαριστίες.....	9
Περιεχόμενα.....	11
Ευρετήριο Σχημάτων.....	13
Ευρετήριο Πινάκων.....	15
Μέρος Α: Θεωρητικό Μέρος.....	16
Κεφάλαιο 1: Το Ελαιόλαδο.....	16
1.1 Σύντομη Εισαγωγή & Αξίες.....	16
1.1.1 Διατροφική Αξία.....	16
1.1.2 Οικονομική Αξία.....	16
1.1.3 Περιβαλλοντική Αξία.....	17
1.1.4 Πολιτιστική Αξία.....	17
1.2 Ιστορική αναδρομή.....	18
1.2.1 Πρώιμη εποχή: 4000 π.Χ -400 μ.Χ.....	18
1.2.2 Μεσαίωνας 400 μ.Χ-1500 μ.Χ.....	19
1.2.3 Νεότερη Εποχή: 1500-1800 μ.Χ.....	20
1.2.4 Σύγχρονη Εποχή: 1800 μ.Χ. έως σήμερα.....	20
1.3: Κατηγορίες Ελαιολάδου.....	20
1.4: Φυσικοχημικές Ιδιότητες.....	22
1.4.1 Η οξύτητα.....	22
1.4.2 Τα Υπεροξειδία.....	23
1.4.3 Οι Φασματομετρικοί Δείκτες.....	23
1.4.4 Φαινολικές Ενώσεις.....	24
1.4.5 Η Χλωροφύλλη.....	25
1.4.6 Τα Καροτενοειδή.....	25
1.5 Ποιοτική Ανάλυση του Ελαιολάδου.....	26
1.5.1 Μέθοδος Οργανοληπτικής Παρατήρησης.....	26
1.5.2 Μέθοδοι Χημικής Ανάλυσης.....	30
Κεφάλαιο 2: Νανοτεχνολογία.....	34
2.1 Εισαγωγή στη Νανοτεχνολογία.....	34
2.2 Βασικές Αρχές της Νανοτεχνολογίας.....	35
2.3 Τα Νανοϋλικά.....	36
2.3.1 Κατηγορίες Νανοϋλικών με βάση τη δομή τους.....	37
2.3.2 Κατηγορίες Νανοϋλικών με βάση τη χημική σύσταση.....	40
2.4: Τα πλασμονικά υλικά.....	41
2.4.1 Εξισώσεις Maxwell.....	41
2.4.2 Μοντέλο Πλάσματος.....	44
2.4.3 Επιφανειακά Πλασμονικά Πολυτόνια.....	45
2.4.4 Κατασκευή Πλασμονικών Δομών.....	47

Μέρος Β: Πειραματικό Μέρος.....	51
Κεφάλαιο 3: Εισαγωγή στο πείραμα.....	51
3.1 Σκοπος & Θεωρητική Περιγραφή.....	52
3.2 Κατασκευή νανοσωματιδίων.....	52
3.2.1 Προπαρασκευή Διαλυμάτων.....	53
3.2.2 Αναγωγή μέσω NaBH_4	55
3.2.3 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Ag.....	58
3.3 Αξιολόγηση Ελαιολάδου.....	64
3.3.1 Συγκέντρωση και Κατηγοριοποίηση δειγμάτων.....	64
3.3.2 Μέτρηση της Οξύτητας των δειγμάτων.....	65
3.3.3 Φασματοσκοπική μελέτη ελαιολάδου χωρίς τα νανοσωματίδια Αργύρου..	67
3.3.4 Αξιολόγηση Ελαιολάδου με τα νανοσωματίδια αργύρου.....	73
Κεφάλαιο 4: Σχολιασμός Πειραματικών Αποτελεσμάτων.....	76
4.1 Σύνθεση Νανοσωματιδίων Αργύρου.....	76
4.2 Πλασμονική Ενίσχυση Φθορισμού (PEF).....	76
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα.....	78
5.1 Εφαρμογές και Προοπτικές στη Μελέτη του Ελαιολάδου.....	78
5.2 Αξιοποίηση Πλασμονικών Φαινομένων στη Φασματοσκοπία.....	78
Βιβλιογραφία.....	80

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Η ελιά και το ελαιόλαδο.....	15
Σχήμα 1.2: Η μέση παραγωγή ελαιολάδου για τις χώρες της Ε.Ε. για τα έτη 2009-2014.....	16
Σχήμα 1.3: Σκηνή συγκομιδής ελιάς σε αμφορέα, 6ος αιώνας π.Χ.....	17
Σχήμα 1.4: Οι πρώτες περιοχές καλλιέργειας ελαιοδέντρων.....	18
Σχήμα 1.4: Μοριακή δομή Χλωροφύλλης α και Χλωροφύλλης β.....	24
Σχήμα 1.5: Χημική σύσταση της χρωστικής β-καροτενίου.....	25
Σχήμα 1.6: Απεικόνιση της διαδικασίας ογκομέτρησης για την εύρεση της οξύτητας.....	29
Σχήμα 1.7: Απεικόνιση της διάδοσης, απορρόφησης, ανάκλασης και σκέδασης ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος.....	30
Σχήμα 1.8: Τυπικό φάσμα απορρόφησης στο ορατό για ελαιόλαδα ελληνικής προέλευσης..	31
Σχήμα 1.9: Συγκριτικό φάσμα απορρόφησης Εξαιρετικά Παρθένου και Ραφινρισμένου ελαιολάδου.....	32
Σχήμα 2.1: Ο Richard Feynman σε διάλεξη, Pasadena, California.....	33
Σχήμα 2.2: Το φάσμα εκπομπής μιας κβαντικής τελείας (QD) σε σχέση με το ενεργειακό χάσμα και τη διάμετρο.....	36
Σχήμα 2.3: Μοριακή δομή μονοστρωματικού & πολυστρωματικού νανοσωλήνα άνθρακα..	37
Σχήμα 2.4: Χημική δομή γραφενίου.....	38
Σχήμα 2.5: Χημική δομή του τρισδιάστατου γραφίτη, αποτελούμενου από συσσωρευμένα στρώματα γραφενίου.....	39
Σχήμα 2.6: Διάδοση του ηλεκτρικού πεδίου στη διεπιφάνεια μεταξύ διηλεκτρικού και μετάλλου.....	44
Σχήμα 3.1: Παρασκευή διαλύματος NaOH.....	52
Σχήμα 3.2: Δημιουργία διαλύματος Κιτρικού Νατρίου.....	52
Σχήμα 3.3: Παρασκευή διαλύματος AgNO ₃	53
Σχήμα 3.4: Ανάδευση διαλύματος NaOH σε λουτρό πάγου.....	53
Σχήμα 3.5: Αλλαγή του χρώματος του AgNO ₃ κατά τη ρίψη της πρώτης σταγόνας αναγωγικού.....	54
Σχήμα 3.6: Ανάδευση διαλύματος AgNO ₃ με αναγωγικό NaBH ₄ σε λουτρό πάγου.....	55
Σχήμα 3.7: Διάλυμα AgNO ₃ μετά την ολοκλήρωση της ρίψης αναγωγικού NaBH ₄ σε λουτρό πάγου.....	55
Σχήμα 3.8: Ανάδευση διαλύματος AgNO ₃ με αναγωγικό NaBH ₄ σε θερμοκρασία δωματίου....	56
Σχήμα 3.9: Τελική μορφή διαλύματος νανοσωματιδίων Ag.....	56
Σχήμα 3.10: Αποθήκευση διαλύματος νανοσωματιδίων Ag.....	57
Σχήμα 3.11: Φάσμα απορρόφησης και φάσματα φθορισμού AgNPs για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.....	58
Σχήμα 3.12: Φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό σταθερό χρόνο ανάδευσης 30 λεπτών με θερμοκρασία 8°C και 1°C.....	58
Σχήμα 3.13: Φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό σταθερό χρόνο ανάδευσης 90 λεπτών με θερμοκρασία 8°C και 1°C.....	59
Σχήμα 3.14: Φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό σταθερή θερμοκρασία 8°C με χρόνο ανάδευσης 30 και 90 λεπτά.....	59
Σχήμα 3.15: Φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό σταθερή θερμοκρασία 1°C με χρόνο ανάδευσης 30 και 90 λεπτά.....	59

Σχήμα 3.16: Συγκριτικό φάσμα απορρόφησης των τεσσάρων δειγμάτων.....	60
Σχήμα 3.17: Φθορισμός του δείγματος 1.1 στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.....	60
Σχήμα 3.18: Φθορισμός του δείγματος 1.2 στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.....	60
Σχήμα 3.19: Φθορισμός του δείγματος 1.3 στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.....	61
Σχήμα 3.20: Φθορισμός του δείγματος 1.4 στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.....	61
Σχήμα 3.21: Συγκριτικό φάσμα φθορισμού των τεσσάρων δειγμάτων με διέγερση στα 300 nm.....	61
Σχήμα 3.22: Συγκριτικό φάσμα φθορισμού των τεσσάρων δειγμάτων με διέγερση στα 350nm.....	62
Σχήμα 3.23: Το διάλυμα στη θέση τιτλοδότησης.....	64
Σχήμα 3.24: Το διάλυμα μετά την εξουδετέρωση του από τη βάση NaOH.....	65
Σχήμα 3.25: Φάσμα απορρόφησης του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου.....	66
Σχήμα 3.26: Φάσμα φθορισμού του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου.....	66
Σχήμα 3.27: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.1.....	67
Σχήμα 3.28: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.2.....	67
Σχήμα 3.29: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.3.....	67
Σχήμα 3.30: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.4.....	68
Σχήμα 3.31: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.5.....	68
Σχήμα 3.32: Συγκριτικά φάσματα απορρόφησης των 5 δειγμάτων.....	68
Σχήμα 3.33: Φθορισμός πυρηνέλαιου (2.1) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.....	69
Σχήμα 3.34: Φθορισμός βιολογικού Εξαιρετικού Παρθένου Ελαιολάδου (2.2) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.....	70
Σχήμα 3.35: Φθορισμός οξειδωμένου Εξαιρετικού Παρθένου Ελαιολάδου (2.3) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.....	70
Σχήμα 3.36: Φθορισμός Εξαιρετικού Παρθένου Ελαιολάδου (2.4) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.....	70
Σχήμα 3.37: Φθορισμός Εξαιρετικού Παρθένου Ελαιολάδου (2.5) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.....	71
Σχήμα 3.38: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού των πέντε δειγμάτων με διέγερση στα 300 nm.....	71
Σχήμα 3.39: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού των πέντε δειγμάτων με διέγερση στα 350 nm.....	71
Σχήμα 3.40: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού του δείγματος 2.5 πριν και μετά την προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου, με διέγερση στα 300 nm.....	73
Σχήμα 3.41: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού του δείγματος 2.5 πριν και μετά την προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου, με διέγερση στα 300 nm.....	73
Σχήμα 3.42: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού του δείγματος 2.5 πριν και μετά την προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου, με διέγερση στα 300 και 350 nm.....	73
Σχήμα 3.43: Βαθμός ενίσχυσης φθορισμού στα 300 nm και 350 nm μετά τη προσθήκη AgNPs.....	74

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1.1: Κατοχυρωμένες ονομασίες για όλες τις κατηγορίες ελαιολάδου.....	21
Πίνακας 1.2: Βασικά χαρακτηριστικά των 8 κατηγοριών ελαιολάδου.....	21
Πίνακας 1.3: Ανώτατα ποσοστά οξύτητας για κάθε κατηγορία ελαιολάδου.....	22
Πίνακας 1.4: Ανώτατη Ποσότητα Υπεροξειδίων για τις κατηγορίες ελαιολάδου.....	23
Πίνακας 1.5: Ανώτατες τιμές των δεικτών K270 , K232, ΔΚ.....	24
Πίνακας 1.6: Θετικές ιδιότητες που αξιολογούνται κατά την Οργανοληπτική Μέθοδο.....	27
Πίνακας 1.7: Κύριες αρνητικές ιδιότητες που αξιολογούνται κατά την Οργανοληπτική Μέθοδο	27
Πίνακας 1.8: Συμπληρωματικές αρνητικές ιδιότητες που αξιολογούνται κατά την Οργανοληπτική Μέθοδο.....	28
Πίνακας 1.9: Κατάταξη του παρθένου Ελαιολάδου με βάση τα ευρήματα της Οργανοληπτικής Αξιολόγησης.....	29
Πίνακας 3.1: Λίστα Δειγμάτων νανοσωματιδίων Αργύρου.....	58
Πίνακας 3.2: Λίστα διαθέσιμων δειγμάτων λαδιού.....	64
Πίνακας 3.3: Οξύτητα δειγμάτων λαδιού.....	66

Μέρος Α: Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Το Ελαιόλαδο

1.1 Σύντομη Εισαγωγή & Αξίες

Το ελαιόλαδο θεωρείται βασικό και αναπόσπαστο στοιχείο της Μεσογειακής διατροφής και αποτελεί την κύρια πηγή φυτικών λιπαρών για τους λαούς της λεκάνης της Μεσογείου. Παράγεται μετά από συλλογή και επεξεργασία των καρπών του ελαιόδεντρου με μηχανικές και φυσικές μεθόδους [1]. Η παραγωγή και χρήση του, ευεργετεί τους λαούς σε επίπεδο υγείας, οικονομίας, πολιτισμού αλλά και περιβάλλοντος.



Σχήμα 1.1: Η ελιά και το ελαιόλαδο [2].

1.1.1 Διατροφική Αξία

Εξαιτίας της πολύ συγκεκριμένης σύστασης του ελαιολάδου, η οποία αποτελείται από λιπαρά οξέα και αντιοξειδωτικά, η διατροφική του αξία το καθιστά ως το καλύτερο λάδι για καθημερινή χρήση [3]. Οι ισχυρές ιδιότητες και τα οφέλη για την υγεία φανερώνονται από πολλές επιστημονικές μελέτες με βάση των οποίων, η κατανάλωση ελαιολάδου μειώνει τον κίνδυνο εμφάνισης χρόνιων νοσημάτων όπως τα καρδιαγγειακά προβλήματα, διαβήτη τύπου II καθώς και ορισμένων μορφών καρκίνου [4].

1.1.2 Οικονομική Αξία

Το ελαιόλαδο αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους πυλώνες της αγροτικής οικονομίας, όπου η παραγωγή & το εμπόριο συμβάλλουν καταλυτικά στο εισόδημα χιλιάδων αγροτών & επιχειρήσεων που δραστηριοποιούνται στον πρωτογενή και δευτερογενή τομέα. Επιπλέον, οι χώρες-παραγωγοί ενισχύουν την οικονομική τους ανάπτυξη μέσω της εξαγωγής ενός προϊόντος που κατέχει υψηλή αξία στην παγκόσμια αγορά.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελευταία 60 χρόνια η παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου έχει τριπλασιαστεί με την Ευρωπαϊκή Ένωση να βρίσκεται στην πρώτη θέση ετήσιας παραγωγής ελαιολάδου με ποσοστό 67%. Η Ε.Ε. βρίσκεται επίσης στην 1η θέση παγκόσμιων εξαγωγών του προϊόντος με ποσοστό 65% με σημαντικότερες αγορές τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, τον Καναδά, την Ιαπωνία καθώς και τη Βραζιλία [5].



Σχήμα 1.2: Η μέση παραγωγή ελαιολάδου για τις χώρες της Ε.Ε. για τα έτη 2009-2014 [6].

1.1.3 Περιβαλλοντική Αξία

Η καλλιέργεια ελαιόδεντρων και η παραγωγή ελαιολάδου θεωρούνται καταλυτικής σημασίας για την διατήρηση αγροτικών οικοσυστημάτων. Η ελιά είναι ένα δέντρο που χαρακτηρίζεται από ανθεκτικότητα και αιωνιοβιότητα με χρόνο ζωής άνω των 100 ετών. Ευδοκίμει τόσο σε ορεινές όσο και σε πεδινές περιοχές και έχει μεγάλη ανθεκτικότητα στη ξηρασία προσαρμοζόμενο σε ποικίλες κλιματικές και εδαφικές συνθήκες. Αυτά τα χαρακτηριστικά, το καθιστούν βασικό και αναπόσπαστο στοιχείο της χλωρίδας των Μεσογειακών χωρών οι οποίες έχουν σαν κύρια γνωρίσματα την ξηρασία, τις υψηλές θερμοκρασίες και την έλλειψη βροχοπτώσεων. Επιπλέον, οι καλλιέργειες που εντοπίζονται σε ορεινές περιοχές προστατεύουν το έδαφος από την διάβρωση λειτουργώντας σαν φυσικό φράγμα. Τα ελαιόδεντρα έχουν καταλυτικό ρόλο στην διασφάλιση της ποιότητας της ατμόσφαιρας η οποία μολύνεται διαρκώς από ανθρώπινη δραστηριότητα καθώς απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και απελευθερώνουν οξυγόνο [7].

Η παραγωγή ελαιολάδου είναι μια διαδικασία που δύναται να πραγματοποιηθεί με μικρό ενεργειακό αποτύπωμα καθιστώντας το ως μια πιο βιώσιμη επιλογή σε σχέση με άλλα έλαια. Η συγκομιδή μπορεί να πραγματοποιηθεί χειρωνακτικά ή με χαμηλής κατανάλωσης μηχανικά μέσα, ενώ η έκθλιψη του ελαιόκαρπου για την παραγωγή ελαιολάδου απαιτεί λιγότερη επεξεργασία σε σχέση με άλλα έλαια όπως το φοινικέλαιο.

1.1.4 Πολιτιστική Αξία

Από την αρχαιότητα έως σήμερα, η ελιά και το ελαιόλαδο είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με την τέχνη και τις εθιμοτυπικές πρακτικές. Η σημασία τους εκτείνεται πέρα από τη διατροφή, καθώς η συγκομιδή και η επεξεργασία της ελιάς ενισχύουν τους δεσμούς των τοπικών κοινοτήτων, διατηρούν τη γνώση των παραδοσιακών πρακτικών και συμβάλλουν στη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς.

Στον αρχαίο κόσμο, η ελιά και το ελαιόλαδο θεωρούνταν ιερά. Οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι τα προσέφεραν ως δώρα στους θεούς, ενώ τα ελαιόδεντρα συμβόλιζαν την ειρήνη, τη σοφία

και τη γονιμότητα. Στους Ολυμπιακούς Αγώνες, το ελαιόδεντρο αποτελούσε σύμβολο τιμής και νίκης. Οι Ολυμπιονίκες στεφανώνονταν με κότινο, ένα στεφάνι από τα κλαδιά της ιερής ελιάς της Ολυμπίας, ενώ λάμβαναν ως έπαθλο αμφορείς γεμάτους πολύτιμο ελαιόλαδο, το οποίο είχε αξία ανώτερη του χρυσού [8].

Το ελαιόλαδο συνεχίζει να αποτελεί το επίκεντρο της μεσογειακής κουλτούρας. Παραμένει αναπόσπαστο μέρος θρησκευτικών και κοινωνικών τελετών, όπως βαπτίσεις και γάμων, όπου συμβολίζει την καθαρότητα, την ευλογία και την τύχη. Ταυτόχρονα, η παραγωγή του εξακολουθεί να συνδέει τις τοπικές κοινωνίες, οι οποίες προσαρμόζονται μεν σε μια εποχή τεχνολογικής ανάπτυξης αλλά διατηρούν ακόμη τις παραδόσεις και την αίσθηση της συλλογικότητας.



Σχήμα 1.3: Σκηνή συγκομιδής ελιάς σε αμφορέα, 6ος αιώνας π.Χ. [9].

1.2 Ιστορική αναδρομή

Το ελαιόλαδο συνδέεται άρρηκτα με την εξέλιξη της ανθρωπότητας και αποτελεί έναν από τους αρχαιότερους φυσικούς καρπούς που αξιοποιήθηκαν από τον άνθρωπο. Η ιστορική πορεία του ελαιολάδου έχει ως αφετηρία την ανατολική Μεσόγειο όπου εντοπίστηκε η πρώτη ποικιλία αγριελιάς (*Olea europaea*), μεταξύ 12.000 και 10.000 π.Χ. Μερικούς αιώνες αργότερα, ακολούθησε η συστηματική καλλιέργεια της ελιάς η οποία εξελίσσεται και εξαπλώνεται μέχρι και σήμερα.

1.2.1 Πρώιμη εποχή: 4000 π.Χ -400 μ.Χ.

Το ελαιόδεντρο είναι ένα από τα αρχαιότερα καλλιεργήσιμα δέντρα στον κόσμο. Καλλιεργείται στην λεκάνη της Μεσογείου τα τελευταία 6000 χρόνια ενώ η πρώτη εμφάνιση του εικάζεται ότι ήταν στην Συρία. Στη συνέχεια, σύμφωνα με τις αρχαιολογικές μελέτες η καλλιέργεια του δέντρου διαδόθηκε στις γειτονικές περιοχές του Λιβάνου, της Παλαιστίνης της Κύπρου και τελικά της Κρήτης [10].

Τα αρχαιολογικά ευρήματα επιβεβαιώνουν ότι κατά την διάρκεια της Μινωικής εποχής (3500 -1000 π.Χ.) η καλλιέργεια ελαιόδεντρων και το εμπόριο του ελαιολάδου ήταν διαδεδομένα στην Κρήτη. Πιο συγκεκριμένα, στο παλάτι της Κνωσού έχουν βρεθεί τοιχογραφίες αρχαίων Μινωιτών να καταναλώνουν ελιές και να χρησιμοποιούν το ελαιόλαδο στην καθημερινότητά τους. Επιπλέον η ύπαρξη αμφορέων για την φύλαξη του ελαιολάδου στα παλάτια της Κνωσού και Φαιστού επιβεβαιώνει την σπουδαιότητα που είχε δοθεί στα ελαιόδεντρα εκείνη την εποχή. Σύμφωνα με πολλούς αρχαιολόγους εικάζεται ότι η μεγάλη άνθηση του Μινωικού πολιτισμού προήλθε εξαιτίας της μεγάλης επιτυχίας που είχε φέρει το εμπόριο λαδιού εντός και εκτός του νησιού [11-12].



Σχήμα 1.4: Οι πρώτες περιοχές καλλιέργειας ελαιοδέντρων [13].

Σταδιακά, από το 1000 π.Χ. και μετά, ο ελαιοκαρπός συνέχισε να διαδίδεται στις δυτικές χώρες της Μεσογείου με πρώτο σταθμό τις αποικίες των Ελλήνων στην νότια Ιταλία. Πιο συγκεκριμένα, η εξάπλωση του καρπού ξεκίνησε από περιοχές όπως η Καλαβρία, Σικελία, Καμπανία και Απούλια. Παράλληλα, οι Φοίνικες συνέχισαν την διάδοση του καρπού στην Ιβηρική Χερσόνησο καθώς και στις περιοχές της βόρειας Αφρικής όπου σήμερα αντιστοιχούν στην Τυνησία, Αλγερία και το Μαρόκο.

1.2.2 Μεσαίωνας 400 μ.Χ-1500 μ.Χ

Κατά την περίοδο ακμής της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, η σπουδαιότητα του δέντρου και του καρπού είχε ήδη αποδειχθεί. Οι Ρωμαίοι διέδωσαν την καλλιέργεια των ελαιοδέντρων σε κάθε σημείο του κράτους ενώ εδραίωσαν το ελαιόλαδο ως προϊόν προς εμπόριο μεταφέροντας το σε μεγάλους αμφορείς σε περιοχές της σημερινής Γερμανίας, Γαλλίας και Αγγλίας.

Κατά τη διάρκεια της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας, το ελαιόλαδο διατηρήθηκε ως προϊόν μεγάλης διατροφικής και εμπορικής αξίας. Οι Βυζαντινοί, με κέντρο την Κωνσταντινούπολη, διέδωσαν το προϊόν σε ευρύτερες περιοχές, όπως τα Βαλκάνια, η Μαύρη Θάλασσα και η Εγγύς Ανατολή. Αξιοποιώντας το γεγονός ότι η ελιά ευδοκimeί κυρίως σε θερμά κλίματα, επικεντρώθηκαν στην εξαγωγή του ελαίου προς περιοχές όπου η καλλιέργειά της ήταν

περιορισμένη ή αδύνατη, καλύπτοντας έτσι τις ανάγκες πόλεων που δεν μπορούσαν να το παράγουν οι ίδιες [14].

1.2.3 Νεότερη Εποχή: 1500-1800 μ.Χ

Η νεότερη εποχή σηματοδότησε την μεγαλύτερη αύξηση στη παραγωγή & κατανάλωση ελαιολάδου. Η ανάγκη αυτή προκλήθηκε εξαιτίας της μεγάλης αύξησης του πληθυσμού καθώς και της μετακίνησης του σε μεγάλες Ευρωπαϊκές πόλεις. Η αυξημένη ζήτηση αλλά και η ραγδαία αστικοποίηση ώθησε την μετακίνηση αλλά και επέκταση των ελαιόδεντρων σε φτωχά ή πετρώδη εδάφη που δεν ήταν κατάλληλα για οποιαδήποτε άλλη χρήση.

Η ανακάλυψη της Αμερικής στα τέλη του 15ου αιώνα σηματοδότησε την αρχή μιας νέας εποχής. Το ελαιόλαδο άρχισε να διαδίδεται σε ολόκληρη την ήπειρο μέσω Ευρωπαίων αποικιοκρατών και ιεραποστόλων κυρίως για προσωπική χρήση. Με στόχο την αναζήτηση ευνοϊκών κλιματικών συνθηκών για την καλλιέργεια του καρπού, τα ελαιόδεντρα έφτασαν στην Αργεντινή το 1556 μ.Χ. και λίγο αργότερα, το 1697 μ.Χ. στη Χιλή και το Μεξικό. Στη πορεία, η Καλιφόρνια, με το ευνοϊκό μεσογειακό της κλίμα, θα εξελισσόταν σε σημαντικό κέντρο παραγωγής ελαιολάδου στις Ηνωμένες Πολιτείες αποκτώντας την δική της ποικιλία [15].

1.2.4 Σύγχρονη Εποχή: 1800 μ.Χ. έως σήμερα

Η σύγχρονη εποχή σηματοδοτήθηκε από την άνθιση της επιστήμης και της παγκόσμιας βιομηχανίας γεγονός που συνέβαλε καθοριστικά στη διάδοση του ελαιολάδου και του ελαιοκάρπου σε κάθε μέρος του πλανήτη. Εξαιτίας της ραγδαίας τεχνολογικής ανάπτυξης, εισάγονται διαρκώς νέες τεχνικές καλλιέργειας, συγκομιδής και επεξεργασίας, ενισχύοντας τόσο την ποιότητα όσο και την απόδοση της παραγωγής, και καθιστώντας το ελαιόλαδο βασικό προϊόν διατροφής και εμπορίου σε παγκόσμιο επίπεδο.

Επιπλέον η μεγάλη επιστημονική πρόοδος έχει ενισχύσει την συλλογική προσπάθεια για τη δημιουργία νέων ποικιλιών ελιάς με στόχο την ανθεκτικότητα, τη μεγαλύτερη απόδοση και την προσαρμογή σε διαφορετικά κλίματα.

1.3: Κατηγορίες Ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο είναι το μοναδικό προϊόν στον τομέα των ελαίων που διέπεται από διεθνή συμφωνία σχετικά με την κατηγοριοποίηση, τη διάθεση και τη διαχείρισή του. Υπεύθυνος φορέας για την εφαρμογή και την τήρηση αυτής της συμφωνίας είναι το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (International Olive Council), στο οποίο συμμετέχουν ως μέλη όλες οι χώρες που έχουν υπογράψει τη σχετική συνθήκη υπό την αιγίδα των Ηνωμένων Εθνών.

Η διεθνής συμφωνία για το ελαιόλαδο ορίζει την πολιτική που πρέπει να ακολουθούν τα κράτη σχετικά με την τυποποίηση της αγοράς ελαιολάδου, πυρηνέλαιου και επιτραπέζιων ελαίων. Οι χώρες που υπογράφουν τη συμφωνία δεσμεύονται να εφαρμόζουν μέτρα που αφορούν τις ονομασίες, τους ορισμούς, τις γεωγραφικές ενδείξεις και τις κατηγορίες αυτών των προϊόντων, τόσο στο διεθνές όσο και στο εσωτερικό εμπόριο. Συνολικά, υπάρχουν 8

διαθέσιμες ονομασίες για τον χαρακτηρισμό του ελαιολάδου ενώ οποιαδήποτε χρήση μη εγκεκριμένων ονομασιών απαγορεύεται στο διεθνές εμπόριο [16].

Πίνακας 1.1: Κατοχυρωμένες ονομασίες για όλες τις κατηγορίες ελαιολάδου [10].

Ονομασία	Ιδιότητες
Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο (EVOO)	Αποτελεί την ανώτερη και ακριβότερη κατηγορία ελαιολάδου το οποίο προκύπτει αποκλειστικά από μηχανική μέθοδο, χωρίς δηλαδή να υπόκειται σε κάποια χημική ή βιομηχανική επεξεργασία.
Παρθένο Ελαιόλαδο (VOO)	Όμοια με το εξαιρετικό παρθένο, δέχεται μόνο μηχανική επεξεργασία όμως θεωρείται χαμηλότερης ποιότητας εξαιτίας της παρουσίας ελαττωμάτων που ανιχνεύονται κατά την οργανοληπτική του ανάλυση.
Λαμπάντε ή Μειονεκτικό Ελαιόλαδο	Όπως και τα παραπάνω παρθένα ελαιόλαδα, λαμβάνεται απευθείας από το καρπό της ελιάς αποκλειστικά με μηχανική επεξεργασία. Η υψηλή οξύτητα του, το καθιστά δυσάρεστο σε γεύση και όσφρηση με αποτέλεσμα να μην είναι βρώσιμο.
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Ελαιόλαδο	Προκύπτει από την επεξεργασία των μειονεκτικών ελαιολάδων μέσω της εξουδετέρωσης των ελαττωμάτων τους. Μετά το πέρας της επεξεργασίας το προϊόν δεν διαθέτει γεύση, οσμή και χρώμα ενώ συνεχίζει να μην θεωρείται βρώσιμο για χώρες της Ε.Ε.
Ελαιόλαδο	Η συγκεκριμένη κατηγορία προκύπτει από την μίξη εξευγενισμένου ελαιολάδου με Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο ή Παρθένο Ελαιόλαδο. Το υποχρεωτικό ποσοστό παρθένου ελαιολάδου διαφέρει ανάλογα με την νομοθεσία της εκάστοτε αγοράς. Είναι υποδεέστερο από το Παρθένο Ελαιόλαδο όμως είναι κατάλληλο για κατανάλωση.
Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο	Το ακατέργαστο πυρηνέλαιο λαμβάνεται από το πυρήνα της ελιάς μέσα από χημική επεξεργασία και δεν είναι βρώσιμο.
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Πυρηνέλαιο	Προκύπτει ύστερα από τον εξευγενισμό του πυρηνελαίου μέσω της επεξεργασίας και εξουδετέρωσης ελαττωμάτων όπως οξύτητα, χρώμα και γεύση.
Πυρηνέλαιο	Το πυρηνέλαιο προέρχεται από την μίξη εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένου ελαιολάδου. Είναι υποδεέστερο από το απλό Ελαιόλαδο όμως είναι κατάλληλο για κατανάλωση.

Πίνακας 1.2: Βασικά χαρακτηριστικά των 8 κατηγοριών ελαιολάδου [10].

Είδος	Παρθένο	Επεξεργασμένο	Βρώσιμο
Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο (EVOO)	✓		✓

Παρθένο Ελαιόλαδο (VOO)	✓		✓
Λαμπάντε ή Μειονεκτικό Ελαιόλαδο	✓		
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Ελαιόλαδο		✓	✓
Ελαιόλαδο		✓	✓
Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο		✓	
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Πυρηνέλαιο		✓	✓
Πυρηνέλαιο		✓	✓

Η παραπάνω κατηγοριοποίηση του ελαιολάδου πραγματοποιείται με την εφαρμογή των βασικών μεθόδων αξιολόγησης. Πιο συγκεκριμένα, σε περιπτώσεις παρθένου ελαιολάδου μπορεί να εφαρμοστεί οργανοληπτική αλλά και χημική ανάλυση ενώ για μη παρθένο ελαιόλαδο, εφαρμόζεται αποκλειστικά χημική ανάλυση.

1.4: Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Κάθε κατηγορία ελαιολάδου χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες τιμές σε βασικούς χημικούς δείκτες, οι οποίοι αντικατοπτρίζουν την ποιότητα και τη φυσική κατάσταση του προϊόντος. Οι δείκτες αυτοί, όπως η οξύτητα, οι δείκτες οξειδωσης, οι φασματοφωτομετρικές τιμές, οι στερόλες και τα λιπαρά οξέα, διαφοροποιούνται ανάλογα με το βαθμό φρεσκότητας, τη μέθοδο παραγωγής και την παρουσία φυσικών συστατικών.

1.4.1 Η οξύτητα

Ο δείκτης οξύτητας εκφράζει το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων που περιέχονται στο ελαιόλαδο, υπολογισμένο ως ελαϊκό οξύ. Αποτελεί βασικό δείκτη ποιότητας, καθώς αντανακλά τον βαθμό διάσπασης των τριγλυκεριδίων και δείχνει την καθαρότητα και την καλή κατάσταση του προϊόντος. Οι παράγοντες που ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά τον δείκτη οξύτητας στο ελαιόλαδο περιορίζονται από τις συνθήκες επεξεργασίας ή αποθήκευσης του καρπού.

Πίνακας 1.3: Ανώτατα ποσοστά οξύτητας για κάθε κατηγορία ελαιολάδου [17].

Κατηγορία Ελαιολάδου	% Ελεύθερων Λιπαρών Οξέων
Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο (EVOO)	≤0.8

Παρθένο Ελαιόλαδο (VOO)	≤ 2.0
Λαμπάντε ή Μειονεκτικό Ελαιόλαδο	> 3.3
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Ελαιόλαδο	≤ 0.3
Ελαιόλαδο	≤ 1.0
Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο	Χωρίς όριο
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Πυρηνέλαιο	≤ 0.3
Πυρηνέλαιο	≤ 1.0

1.4.2 Τα Υπεροξειδία

Τα υπεροξειδία, είναι χημικές ενώσεις που προκύπτουν από τη δράση του οξυγόνου στο ελαιόλαδο. Ο δείκτης υπεροξειδίων μετρά τα πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης των λιπαρών οξέων ενώ η υψηλή τιμή υποδηλώνει μείωση της διάρκειας ζωής του ελαιολάδου.

Πίνακας 1.4: Ανώτατη Ποσότητα Υπεροξειδίων για τις κατηγορίες ελαιολάδου [17].

Κατηγορία Ελαιολάδου	Αριθμός Υπεροξειδίων ανά κιλό
Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο (EVOO)	≤ 20
Παρθένο Ελαιόλαδο (VOO)	≤ 20
Λαμπάντε ή Μειονεκτικό Ελαιόλαδο	Χωρίς όριο
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Ελαιόλαδο	≤ 5
Ελαιόλαδο	≤ 15
Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο	Χωρίς όριο
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Πυρηνέλαιο	≤ 5
Πυρηνέλαιο	≤ 15

1.4.3 Οι Φασματομετρικοί Δείκτες

Οι φασματομετρικοί δείκτες K_{232} και K_{270} προκύπτουν από την οξειδωτική κατάσταση του ελαιολάδου. Πιο συγκεκριμένα, ο δείκτης K_{232} αφορά τα αρχικά στάδια οξείδωσης και μετρά την απορρόφηση υπεριώδους στα 232nm. Αντίστοιχα, ο δείκτης K_{270} σχετίζεται με προχωρημένα στάδια οξείδωσης και προκύπτει από τον συντελεστή απορρόφησης στο υπεριώδες στα 270 nm.

Ο δείκτης ΔK αποτελεί την μαθηματική σχέση υπολογισμού του συντελεστή απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας. Προκύπτει από τον παρακάτω τύπο:

$$\Delta K = K_{270} - \frac{K_{266} + K_{274}}{2} \quad (1.1)$$

Μέσω του όρου ΔK μπορεί να ελεγχθεί η ύπαρξη μη φυσιολογικής τιμής K_{270} , σε περίπτωση μεγάλης απόκλισης από τις τιμές επιμέρους τιμές K_{266} ή K_{274} . Τέτοιου είδους διαφορά δεν μπορεί να οφείλεται αποκλειστικά από οξείδωση αλλά συνήθως προκύπτει εξαιτίας νοθείας του ελαιολάδου [18].

Πίνακας 1.5: Ανώτατες τιμές των δεικτών K_{270} , K_{232} , ΔK [17].

Κατηγορία Ελαιολάδου	K_{270}	K_{232}	ΔK
Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο (EVOO)	≤ 0.22	≤ 2.50	≤ 0.01
Παρθένο Ελαιόλαδο (VOO)	≤ 0.25	≤ 2.60	≤ 0.01
Λαμπάντε ή Μειονεκτικό Ελαιόλαδο			
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Ελαιόλαδο	≤ 1.10		≤ 0.16
Ελαιόλαδο	≤ 0.90		≤ 0.15
Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο			
Εξευγενισμένο ή Ραφινέ Πυρηνέλαιο	≤ 2.00		≤ 0.20
Πυρηνέλαιο	≤ 1.70		≤ 0.18

1.4.4 Φαινολικές Ενώσεις

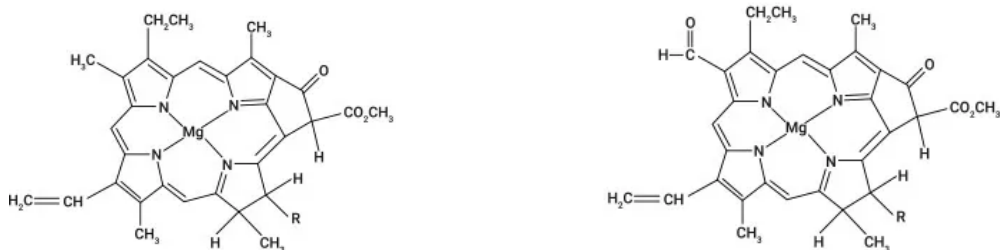
Οι πολυφαινόλες είναι φυσικές αντιοξειδωτικές ενώσεις που εντοπίζονται στο ελαιόλαδο με κυριότερες την ελαιοευρωπαΐνη, την υδροξυτυροσόλη και την τυροσόλη. Προστατεύουν από την οξείδωση και συνεπώς τον χρόνο ζωής του προϊόντος. Ενισχύουν την πικρή και πικάντικη γεύση πράγμα που χαρακτηρίζει έντονα το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο. Το ελαιόλαδο αποτελεί πηγή τουλάχιστον 30 φαινολικών ενώσεων ενώ η συγκέντρωση και το πλήθος τους διαφέρει ανάλογα τη ποικιλία καθώς και την ορθή χρήση πρακτικών παραγωγής [19].

1.4.5 Η Χλωροφύλλη

Η χλωροφύλλη είναι μια ομάδα χρωστικών ουσιών που βρίσκεται στο φυσικό περιβάλλον και προσδίδει το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα στα φυτά. Βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, σε σχεδόν όλους τους οργανισμούς που φωτοσυνθέτουν και συγκεντρώνεται στους χλωροπλάστες. Οι επικρατέστερες χρωστικές θεωρούνται οι χλωροφύλλη α και χλωροφύλλη β και έχουν άμεση συσχέτιση με την ωριμότητα του φυτού.

Αναφορικά με το ελαιόλαδο, η ποιότητα εξαρτάται άμεσα από τα ποσοστά χλωροφύλλης στο τελικό προϊόν. Οι άγουρες ελιές με το πράσινο χρώμα, χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές των συγκεκριμένων χρωστικών. Αντίθετα, οι πολύ ώριμες ελιές με το σκούρο χρώμα δεν περιέχουν υψηλά ποσοστά χλωροφύλλης. Παρά το γεγονός ότι στο ελαιόλαδο, το έντονο πράσινο χρώμα είναι επιθυμητό, ταυτόχρονα έχει φωτοευαίσθητο χαρακτήρα. Η παρουσία χλωροφύλλης δρα ως φωτοευαισθητοποιητής, απορροφώντας διοξείδιο του άνθρακα και προκαλώντας την έκλυση οξυγόνου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση των οξειδωτικών διαδικασιών, οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα του προϊόντος.

Προκειμένου να περιοριστεί η αρνητική επίδραση της χλωροφύλλης στην οξείδωση του ελαιολάδου, συνιστάται η αποθήκευσή του σε σκοτεινά, μη διαφανή δοχεία που εμποδίζουν την διέλευση φωτός. Με αυτόν τον τρόπο, η παρουσία της χλωροφύλλης συμβάλλει μόνο θετικά, ενισχύοντας το χρώμα και τα αντιοξειδωτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου, χωρίς να επιταχύνει την υποβάθμισή του.

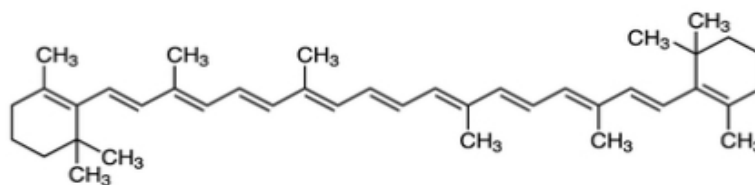


Σχήμα 1.4: Μοριακή δομή Χλωροφύλλης α και Χλωροφύλλης β [20].

1.4.6 Τα Καροτενοειδή

Τα καροτενοειδή αποτελούν λιποδιαλυτικές χρωστικές που παράγονται από φωτοσυνθετικούς οργανισμούς. Όπως και οι χρωστικές της χλωροφύλλης, ανιχνεύονται κυρίως σε φυτά και συγκεντρώνονται στους χλωροπλάστες. Τα καροτενοειδή ταξινομούνται σε δύο βασικές ομάδες ανάλογα με τη σύστασή τους, τα καροτένια και τις ξανθοφύλλες.

Το καροτένιο, αποτελείται από ενώσεις πολυακόρεστων υδρογονανθράκων με κάθε μόριο να είναι της μορφής $C_{40}H_x$. Η παρουσία της χρωστικής εντοπίζεται εύκολα μέσω του χαρακτηριστικού πορτοκαλί ή χρυσοκίτρινου χρώματος κυρίως σε λαχανικά όπως για παράδειγμα το καρότο και την γλυκοπατάτα. Το β-καροτένιο αποτελεί βασική χρωστική του ελαιολάδου όπου εκτός από χρωματική συμβολή, προσφέρει ισχυρή αντιοξειδωτική δράση, προστατεύοντας το προϊόν από την οξείδωση και συμβάλλοντας στη διατήρηση της ποιότητάς του.



Σχήμα 1.5: Χημική σύσταση της χρωστικής β-καροτενίου [21].

Οι ξανθοφύλλες αποτελούν την δεύτερη κύρια ομάδα καροτενοειδών προσδίδοντας κυρίως κίτρινο χρωματισμό στους φυτικούς οργανισμούς. Η δομή των αναφερόμενων φυσικών χρωστικών είναι παρόμοια με εκείνη των καροτενίων με τη βασική διαφορά ότι οι ξανθοφύλλες περιέχουν άτομα οξυγόνου και όχι υδρογόνου. Οι σημαντικότερες ξανθοφύλλες που ανιχνεύονται στο ελαιόλαδο είναι η λουτεΐνη και η ζεαξανθίνη οι οποίες συνεισφέρουν στο πράσινο-κίτρινο χρώμα του τελικού προϊόντος. Επιπλέον, συμβάλλουν στην αντιοξειδωτική δράση του ελαιολάδου και προστατεύουν από την εμφάνιση ωχράς κηλίδας.

Η κύρια λειτουργία των καροτενοειδών είναι η συλλογή της φωτεινής ενέργειας και η μεταφορά της στις χλωροφύλλες. Εξαιτίας της προστασίας που παρέχουν κατά του φωτός, προστατεύουν τους οργανισμούς από την οξείδωση. Η συγκέντρωση των χρωστικών ουσιών στο ελαιόλαδο εξαρτάται από την ποικιλία, την ωριμότητα του καρπού καθώς και από την τοποθεσία της καλλιέργειας. Το ελαιόλαδο που προέρχεται από έντονα ώριμες ελιές, συνήθως περιέχει μεγάλο ποσοστό καροτενοειδών, κάτι που αντικατοπτρίζεται και στο χρωματισμό του, με το τελικό χρώμα να καθορίζεται από τη συνύπαρξη των χλωροφυλλών με τα καροτενοειδή. Γενικότερα, η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων στις συγκεκριμένες χρωστικές είναι επιθυμητή. Αποτελούν δείκτη διατροφικής αξίας, αυθεντικότητας και φρεσκάδας για το τελικό προϊόν.

1.5 Ποιοτική Ανάλυση του Ελαιολάδου

Πριν από την εμφάνιση οποιασδήποτε σύγχρονης τεχνολογίας και εργαστηριακών αναλύσεων, η αξιολόγηση του ελαιολάδου γινόταν με κριτήρια αισθητηριακής παρατήρησης. Πιο συγκεκριμένα, η γεύση, η υφή, το άρωμα και το χρώμα ήταν τα βασικότερα χαρακτηριστικά με βάση τα οποία αξιολογείται η ποιότητα του ελαιολάδου για αιώνες. Η εμπειρία παραγωγών και καταναλωτών έχει καθοριστικό ρόλο στη διασφάλιση της ποιότητας του ελαιολάδου μέσα από τις γενιές. Παρόλα αυτά σήμερα, οι διαρκώς αυξανόμενες ποικιλίες ελαιόδεντρων σε συνεργασία με τους ποικίλους τρόπους νοθείας/επεξεργασίας του ελαίου δεν προσφέρουν πάντα έγκυρα αποτελέσματα.

1.5.1 Μέθοδος Οργανοληπτικής Παρατήρησης

Η μέθοδος οργανοληπτικής αξιολόγησης αποτελεί μια εξειδικευμένη μορφή αισθητηριακής παρατήρησης. Πιο συγκεκριμένα η Οργανοληπτική αξιολόγηση, είναι η ανίχνευση, μελέτη και περιγραφή ποιοτικών και ποσοτικών οσφραντικο-γευστικών χαρακτηριστικών του παρθένου ελαιολάδου χρησιμοποιώντας τις ανθρώπινες αισθήσεις και

είναι η μόνη ισοδύναμη μέθοδος με τη χημική ανάλυση. Εφαρμόζεται αποκλειστικά από ομάδες επιλεγμένων και κατάλληλα εκπαιδευμένων δοκιμαστών σε ινστιτούτα εγκεκριμένα από το Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης (ΕΣΥΔ) σύμφωνα με το Διεθνές Πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17025:2005. Η κάθε ομάδα απαρτίζεται από 8-12 άτομα με ένα άτομο-επικεφαλή όπου μέσα από την αξιολόγηση δειγμάτων κατατάσσουν το παρθένο ελαιόλαδο στις τρεις βασικές κατηγορίες: Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο, Παρθένο Ελαιόλαδο και Λαμπάντε ή Μειονεκτικό Ελαιόλαδο. Κατά την διάρκεια της οργανοληψίας, τα μέλη της ομάδας καταγράφουν τα θετικά και τα αρνητικά χαρακτηριστικά που αντιλαμβάνονται καθώς και την ένταση που τους αποδίδουν.

Πίνακας 1.6: Θετικές ιδιότητες που αξιολογούνται κατά την Οργανοληπτική Μέθοδο [22].

Ιδιότητα	Περιγραφή
Φρουτώδες	Πρόκειται για το άρωμα που αποπνέει το ελαιόλαδο και προσεγγίζει τον φρέσκο καρπό της ελιάς. Κάθε ποικιλία της ελιάς ανάλογα με το στάδιο ωρίμανσης της διαθέτει διαφορετική ένταση και χαρακτήρα. Το χαρακτηριστικό αυτό ανιχνεύεται σε δύο μορφές: ως άγουρο (πράσινο φρουτώδες) ή ως ώριμο (ώριμο φρουτώδες). Εκδηλώνεται τόσο με την άμεση όσφρηση όσο και μέσω της οπισθορινικής διαδρομής όταν ο δοκιμαστής γεύεται το παρθένο ελαιόλαδο.
Πικάντικο	Αναφέρεται στο ελαφρύ κάψιμο ή τσούξιμο κατά τη κατανάλωση φρέσκου ελαιολάδου, ειδικά από ελιές που έχουν συγκομιστεί νωρίς, ενώ είναι ακόμη πράσινες. Αυτή η αίσθηση γίνεται αντιληπτή σε όλη τη στοματική κοιλότητα, με ιδιαίτερη ένταση στον λαιμό κατά την κατάποση.
Πικρό	Είναι η χαρακτηριστική γεύση που συνδέεται με ελαιόλαδα προερχόμενα από πράσινες ή άγουρες ελιές. Η ιδιότητα αυτή γίνεται αισθητή κυρίως στο πίσω μέρος της γλώσσας, εκεί που σχηματίζεται το λεγόμενο «γευστικό λάμδα».

Οι αρνητικές ιδιότητες απαρτίζονται από τα βασικά και κάποια συμπληρωματικά χαρακτηριστικά όπως φαίνεται στους πίνακες 1.7 και 1.8:

Πίνακας 1.7: Κύριες αρνητικές ιδιότητες που αξιολογούνται κατά την Οργανοληπτική Μέθοδο [22].

Ιδιότητα	Περιγραφή
Ατροχάδο Μούργα	- Χαραριστικό ελάττωμα που αποδίδει στο ελαιόλαδο οσμή και γεύση ζύμωσης. Εμφανίζεται όταν οι ελιές έχουν συγκεντρωθεί σε σωρούς ή έχουν αποθηκευτεί για μεγάλα διαστήματα υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου οι οποίες προκαλούν αναερόβια ζύμωση. Η συγκεκριμένη ιδιότητα παρατηρείται σε λάδι που έχει παραμείνει σε επαφή με το ίζημα (μούργα) που καθιζάνει στον πυθμένα βαρελιών ή δεξαμενών, όπου επίσης αναπτύσσονται αναερόβιες μικροβιακές διεργασίες.

Μουχλιασμένο- Νοτισμένο- Μούχλα	Οσμή και γεύση που παραπέμπει σε μούχλα, υγρασία ή βρεγμένο χώμα. Η αρνητική ιδιότητα προκύπτει εξαιτίας της ανάπτυξης μυκήτων και ζυμομυκήτων πάνω στον καρπό από την αποθήκευση ελιών σε περιβάλλον με αυξημένη υγρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον η συλλογή ελιών μαζί με χώμα ή λάσπη χωρίς να καθαριστούν στη συνέχεια, επιτρέπει σε πολλούς μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο εδάφους να εισέλθουν στο τελικό προϊόν.
Κρασώδες- Ξυδάτο- Οξινο- Ξυνό	Ελάττωμα που προκύπτει εξαιτίας της αερόβιας ζύμωσης και θυμίζει αρώματα κρασιού ή ξυδιού. Σε περιπτώσεις όπου οι ελιές ή τα υπολείμματα ελαιόπαστας παραμένουν εκτεθειμένα στον αέρα για μεγάλο διάστημα, ευνοείται ο σχηματισμός οξικού οξέος, αιθανόλης και οξικού αιθυλεστέρα. Οι κακές συνθήκες κατά την διαδικασία παραγωγής όπως έλλειψη καθαριότητας των σάκων ή των επιφανειών συνθλίψης είναι πολύ πιθανό να προκαλέσουν την εμφάνιση ενός τέτοιου χαρακτηριστικού..
Ταγγό	Χαρακτηριστικό που παραπέμπει σε έντονη οξείδωση του ελαιολάδου. Η συγκεκριμένη οσμή και γεύση είναι αποτέλεσμα της διάσπασης των λιπαρών οξέων όταν το λάδι εκτίθεται στο φως, τον αέρα ή τη ζέστη για παρατεταμένα διαστήματα. Είναι ένα από τα πιο κοινά ελαττώματα και σημαίνει ότι το λάδι έχει χάσει τη φρεσκάδα του και έχει υποβαθμιστεί ποιοτικά.
Παγωμένης ελιάς (Υγρό ξύλο)	Συναντάται σε περιπτώσεις ακραίων καιρικών φαινομένων όπως του παγετού, όπου οι ελιές υπέστησαν ζημιά ενώ βρίσκονταν ακόμη πάνω στο δέντρο. Η γεύση και η οσμή των παραγώγων είναι παρόμοιες με αυτή του υγρού ή βρεγμένου ξύλου και το λάδι παρουσιάζει συχνά αλλοιωμένη υφή και γευστικό προφίλ.

Πίνακας 1.8: Συμπληρωματικές αρνητικές ιδιότητες που αξιολογούνται κατά την Οργανοληπτική Μέθοδο [22].

Ιδιότητα	Περιγραφή
Ψημένο ή Καμένο	Ελάττωμα που ανιχνεύεται εξαιτίας της οσμής και γεύσης καμμένου ή υπερθερμασμένου ελαιολάδου. Προκαλείται εξαιτίας υπερβολικής ή παρατεταμένης θέρμανσης της ελαιόπαστας κατά τη θερμομάλαξη στο ελαιουργείο.
Άχυρο ή Ξύλο	Η έντονη οσμή και γεύση άχυρου ή ξύλου προκαλείται εξαιτίας της συλλογής αφυδατωμένων ελαιοκαρπών εξαιτίας ξηρασίας. Επιπλέον, η μακροχρόνια αποθήκευση του καρπού πριν την επεξεργασία, ενισχύει το αναφερόμενο χαρακτηριστικό.
Τραχύ	Αίσθηση που προκαλείται κατά την επαφή με ελαιόλαδο που έχει πηχτή ή κολλώδη υφή.
Γράσο	Παρουσιάζεται σε περιπτώσεις κακής υγιεινής του ελαιοτριβείου, όταν

	δηλαδή διαθέτει μολυσμένα μηχανήματα ή αποθηκευτικούς χώρους που δεν πληρούν τους απαραίτητους κανόνες συντήρησης τροφίμων. Συνοδεύεται από οσμή και γεύση που παραπέμπει σε μηχανικό λάδι, γράσο ή πετρέλαιο.
Φυτικά Υγρά	Ελάττωμα στη γεύση που παρουσιάζεται σε περιπτώσεις όπου το ελαιόλαδο έχει έρθει σε παρατεταμένη επαφή με υγρά από απόνερα ελαιοτριβείου.
Άλμη	Χαρακτηριστικό του ελαιολάδου που έχει προκύψει από ελιές που έχουν συντηρηθεί για καιρό σε αλατούχα διαλύματα (άλμη) πριν τελικά επεξεργαστούν στο ελαιοτριβείο.
Μεταλλικό	Η μεταλλική γεύση παραπέμπει σε παρατεταμένη επαφή σε μεταλλικές επιφάνειες κατά τη διάρκεια επεξεργασίας του ελαιοκαρπού. Η αποθήκευση σε ακατάλληλους μεταλλικούς κάδους επίσης συμβάλλει στην εμφάνιση της συγκεκριμένης αρνητικής ιδιότητας.
Σπάρτο	Ανιχνεύεται σε περιπτώσεις όπου οι ελιές έχουν υποστεί έκθλιψη σε καινούργιους σάκους ελαιοπιεστηρίου από σπάρτο, το οποίο θεωρείται φυτικό υλικό.
Σκουλήκι	Η δυσάρεστη οσμή και γεύση που προκαλείται από την προσβολή του καρπου από το έντομο του δάκου.
Αγγουρώδες	Γεύση και οσμή που παραπέμπει σε ελαιόλαδο που βρίσκεται σε ερμητική και μακροχρόνια συσκευασία, -κυρίως σε δοχεία από λευκοσίδηρο.

Μετά το πέρας της δειγματοληπτικής περιόδου, ο επικεφαλής της ομάδας, μέσα από τη στατιστική ανάλυση των δεδομένων, εισαγάγει την διάμεση τιμή της ιδιότητας του φρουτώδους καθώς και των ελαττωμάτων -σε περίπτωση που υπάρχουν. Έτσι, αναλόγως τις τιμές των ιδιοτήτων του, το ελαιόλαδο κατατάσσεται σε μια από τις 3 διαθέσιμες κατηγορίες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.9:

Πίνακας 1.9: Κατάταξη του παρθένου Ελαιολάδου με βάση τα ευρήματα της Οργανοληπτικής Αξιολόγησης [22].

Κατηγορία	Ευρήματα Οργανοληπτικής Αξιολόγησης
Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	Παρουσία Φρουτώδους $M_f > 0$ Απουσία Ελαττωμάτων $M_d = 0$
Παρθένο Ελαιόλαδο	Παρουσία Φρουτώδους $M_f > 0$ Παρουσία Ελαττωμάτων $M_d \leq 3,5$
Λαμπάντε ή Μειονεκτικό Ελαιόλαδο	Παρουσία/Απουσία Φρουτώδους $M_f \geq 0$ Παρουσία Ελαττωμάτων $M_d \geq 3,5$

Μέχρι και σήμερα, η οργανοληπτική μέθοδος είναι κατοχυρωμένη και εξίσου αποδεκτή με τις μεθόδους φυσικοχημικής ανάλυσης. Επιπλέον, ορισμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά δεν είναι πάντοτε δυνατό να προσδιοριστούν μέσω χημικών μεθόδων, καθώς οι ιδιότητες του ελαιολάδου διαφοροποιούνται ανάλογα με την εκάστοτε ποικιλία της ελιάς [23].

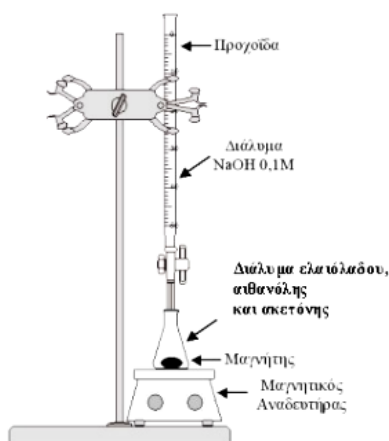
1.5.2 Μέθοδοι Χημικής Ανάλυσης

Οι μέθοδοι χημικής ανάλυσης που εφαρμόζονται για τον ποιοτικό έλεγχο και την κατηγοριοποίηση του ελαιολάδου, είναι επιστημονικά τεκμηριωμένες και διεθνώς αναγνωρισμένες. Όπως και στην περίπτωση της Οργανοληπτικής μεθόδου, το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (IOC) είναι υπεύθυνο για την αναζήτηση αλλά και την αναθεώρηση των χημικών μεθόδων που επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται για την αξιόπιστη ανάλυση της ποιότητας του ελαιολάδου. Σήμερα, η εκτίμηση πραγματοποιείται με ογκομετρική τιτλοδότηση για τη μέτρηση της οξύτητας και του δείκτη υπεροξειδίων, καθώς και με φασματομετρία για τον προσδιορισμό των φασματομετρικών δεικτών K.

➤ Ογκομετρική Τιτλοδότηση

Η ογκομέτρηση αποτελεί μια θεμελιώδη μέθοδο για τον προσδιορισμό των χημικών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου. Βασίζεται στην μέτρηση του όγκου πρότυπου διαλύματος που απαιτείται για τη πλήρη εξουδετέρωση του αρχικού διαλύματος άγνωστης ποσότητας των ζητούμενων συστατικών προς ανάλυση. Σύμφωνα με τα πρότυπα που έχουν θεσπιστεί από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου, η ογκομέτρηση αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο για τον καθορισμό των τιμών της οξύτητας καθώς και της ποσότητας υπεροξειδίων του ελαιολάδου.

Ο προσδιορισμός της **οξύτητας** στο ελαιόλαδο πραγματοποιείται αναμιγνύοντας το δείγμα αρχικά σε μίγμα αιθανόλης – αιθέρα και στη συνέχεια προσθέτοντας πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης όπως NaOH και τέλος δείκτη φαινολοφθαλείνης. Ομοίως, για τον προσδιορισμό της ποσότητας υπεροξειδίων, χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα KI και στη συνέχεια $Na_2S_2O_3$ [24].

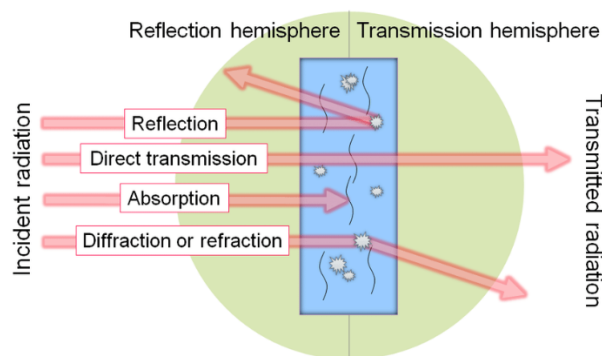


Σχήμα 1.6: Απεικόνιση της διαδικασίας ογκομέτρησης για την εύρεση της οξύτητας [25].

Στην περίπτωση της μέτρησης του **δείκτη υπεροξειδίων**, ακολουθείται επίσης ογκομετρική διαδικασία, με διάλυμα θειοθειικού νατρίου και με παρουσία δείκτη αμύλου. Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται αντίδραση του δείγματος ελαιολάδου με ιωδιούχο κάλιο (ΚΙ) απελευθερώνοντας ποσότητα ιωδίου ισοδύναμη με την περιεκτικότητα του δείγματος σε υπεροξείδια. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται τιτλοδότηση με το διάλυμα θειοθειικού νατρίου, ενώ τελικά, ο δείκτης υπεροξειδίων υπολογίζεται από τον όγκο που καταναλώνεται.

➤ Φασματομετρία

Η φασματομετρία θεωρείται μια από τις βασικότερες μεθόδους για τον προσδιορισμό ποσοτικών και ποιοτικών χαρακτηριστικών ενός δείγματος. Η μέθοδος βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα από τα οποία αποτελείται μια πηγή φωτός. Κατά την επαφή της πηγής με το δείγμα, το φως μπορεί να απορροφηθεί, να σκεδαστεί, να ανακλαστεί ή να διαδοθεί.



Σχήμα 1.7: Απεικόνιση της διάδοσης, απορρόφησης, ανάκλασης και σκέδασης ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος [26].

Η χρήση της μεθόδου της φασματομετρίας για την ανάλυση της χημικών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου είναι ευρέως αποδεκτή και αξιόπιστη. Μέσω της μέτρησης της απόσβεσης του ελαιολάδου σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, είναι δυνατός ο προσδιορισμός των φασματομετρικών δεικτών K , ενώ παράλληλα μέσω της μέτρησης της απορρόφησης φανερώνεται η παρουσία χρωστικών ουσιών, όπως η χλωροφύλλη και τα καροτενοειδή. Οι βασικές περιοχές μέτρησης περιλαμβάνουν το Υπεριώδες φάσμα, που εκτείνεται από 100 nm έως 400 nm και στο Ορατό φάσμα, που εκτείνεται από 400 nm έως 800 nm [26].

Η **φασματομετρία απορρόφησης στο υπεριώδες φάσμα** προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες που συμβάλλουν στην ταξινόμηση του ελαιολάδου καθώς και στη διάγνωση φθορών κατά την επεξεργασία ή αποθήκευση του ελαιολάδου. Μέσω της εκτέλεσης του πειράματος με χρήση φασματογράφου, όπως εκείνο περιγράφεται από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου. Οι διάφορες τιμές των δεικτών K_{232} , K_{270} προκύπτουν από την εφαρμογή του τύπου:

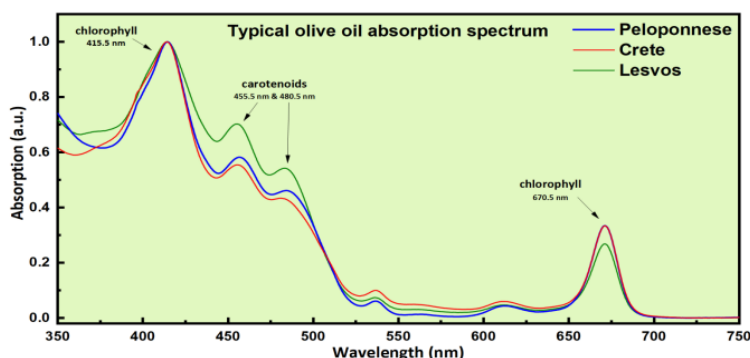
$$K_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{c * s} \quad (1.2)$$

Η τιμή E_{λ} είναι η τιμή απορρόφησης του δείγματος για μήκος κύματος λ όπως προκύπτει από τον φασματογράφο. Η συγκέντρωση του δείγματος συμβολίζεται με c (g/100ml) ενώ το s (cm) συμβολίζει το πάχος της κυψελίδας. Στην πράξη, οι τιμές c , s συνήθως τυποποιούνται σε $c = 1$ g/100 mL και $s = 1$ cm αντίστοιχα. Με αυτό τον τρόπο, το αποτέλεσμα του φασματογράφου δίνει απευθείας τους δείκτες K χωρίς να απαιτείται η εφαρμογή του παραπάνω τύπου. Ο υπολογισμός του ΔK προκύπτει από τον υπολογισμό των επιμέρους δεικτών απορρόφησης μέσω του φασματογράφου. Ο δείκτης K_m αφορά την ειδική απορρόφηση για μήκος κύματος 268 nm ή 270 nm και εφαρμόζεται στον παρακάτω τύπο:

$$\Delta K = K_m - \frac{K_{m-4} + K_{m+4}}{2} \quad (1.3)$$

Πριν από τη διεξαγωγή οποιασδήποτε φασματομετρικής μέτρησης, είναι σημαντικό το δείγμα του ελαιολάδου να αραιώνεται με κατάλληλο διαλύτη, ώστε να εξασφαλίζεται σωστή και ομοιόμορφη απορρόφηση για την σωστή καταγραφή των αποτελεσμάτων. Στη περίπτωση του εξανίου, οι φασματομετρικοί δείκτες K υπολογίζονται στα μήκη κύματος 232 nm και 268 nm. Αντίστοιχα, όταν ο διαλύτης είναι το κυκλοεξάνιο, οι δείκτες K καθορίζονται στα μήκη κύματος 232 nm και 270 nm [27].

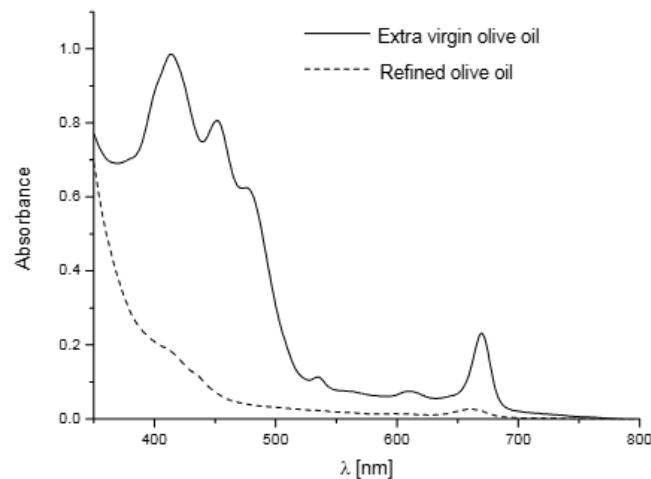
Η **φασματομετρία απορρόφησης στο ορατό φάσμα**, δηλαδή μεταξύ 400–800 nm χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χρωστικών ουσιών του ελαιολάδου, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα με την ποιότητα και τη φρεσκότητα του. Η χλωροφύλλη και τα καροτενοειδή, αποτελούν τις κύριες χρωστικές ενώσεις που ανιχνεύονται από τη μέτρηση του φάσματος στο ορατό. Η χλωροφύλλη, η οποία ευθύνεται για το έντονο πράσινο χρώμα του ελαιολάδου, εντοπίζεται περίπου στα 410 nm και μετέπειτα στα 670 nm. Αντίστοιχα, τα καροτενοειδή, που προσδίδουν χρυσό-κίτρινο χρώμα, εντοπίζονται περίπου στα 450 nm του φάσματος του ελαιολάδου.



Σχήμα 1.8: Τυπικό φάσμα απορρόφησης στο ορατό για ελαιόλαδα ελληνικής προέλευσης [28].

Από την ανάλυση του φάσματος στο ορατό, μπορούν επίσης να εξαχθούν συμπεράσματα για τη παρουσία αλλοιώσεων στο προϊόν. Τέτοιες αλλοιώσεις, μπορεί να προέρχονται από

παρατεταμένη έκθεση στο φως, οξείδωση ή να αποτελούν ένδειξη κακής αποθήκευσης. Τέλος, από τη γενική μορφή του φάσματος και την απουσία έντονων κορυφών απορρόφησης μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τον χαρακτηρισμό και την κατηγορία του ελαιολάδου. Πιο συγκεκριμένα, προϊόντα όπως το πυρηνέλαιο και το ραφιναρισμένο ελαιόλαδο παρουσιάζουν επίπεδα ή αδύναμα φάσματα απορρόφησης, χωρίς τις χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται στα παρθένα ελαιόλαδα, γεγονός που επιτρέπει την άμεση διάκρισή τους.



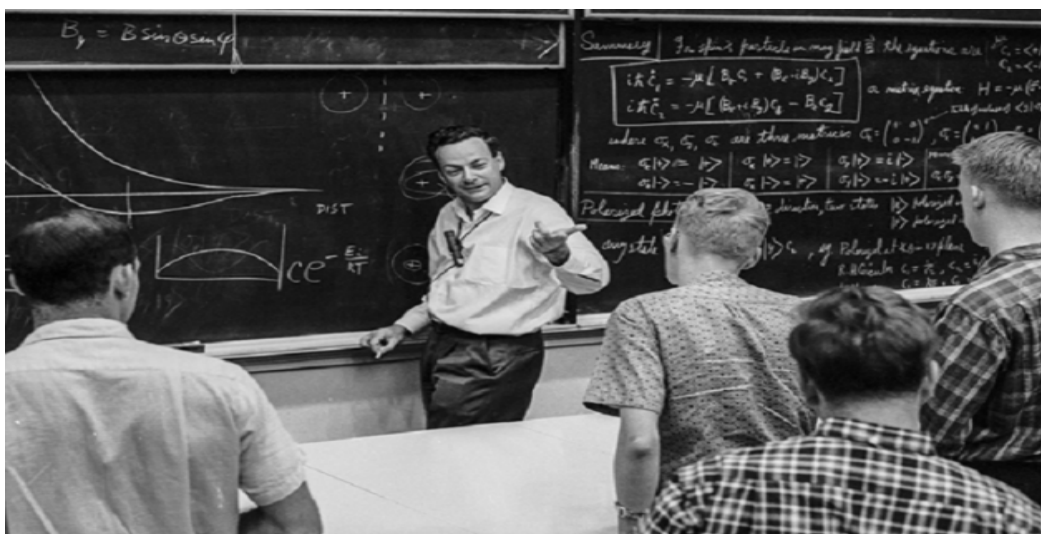
Σχήμα 1.9: Συγκριτικό φάσμα απορρόφησης Εξαιρετικά Παρθένου και Ραφιναρισμένου ελαιολάδου [29].

Κεφάλαιο 2: Νανοτεχνολογία

2.1 Εισαγωγή στη Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους και πιο σύγχρονους κλάδους της επιστήμης. Σύμφωνα με την Εθνική Πρωτοβουλία Νανοτεχνολογίας (NNI) των Ηνωμένων Πολιτειών, η νανοτεχνολογία ορίζεται ως η «επιστήμη, μηχανική και τεχνολογία που ασκείται σε νανοκλίμακα (1 έως 100 nm), όπου μοναδικά φαινόμενα επιτρέπουν καινοτόμες εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα τομέων, από τη Χημεία, τη Φυσική και τη Βιολογία έως την Ιατρική, τη Μηχανική και την Ηλεκτρονική» [30].

Η έννοια της νανοτεχνολογίας εισήχθη για πρώτη φορά μόλις 66 χρόνια πριν, από τον βραβευμένο με Nobel φυσικό, Richard Feynman. Το 1959, με μια ιστορική διάλεξη με τίτλο “There’s Plenty of Room at the Bottom” διατύπωσε την ιδέα χειρισμού της ύλης σε ατομικό και μοριακό επίπεδο με στόχο την αξιοποίηση των φυσικών ιδιοτήτων που εντοπίζονται σε αυτές τις κλίμακες και διαφέρουν από εκείνες που παρατηρούνται σε μακροσκοπικό επίπεδο [31]. Κατά την διάρκεια της ομιλίας του, ο Feynman εισήγαγε την επαναστατική -για την εποχή- ιδέα του προβλέποντας με ακρίβεια το πεδίο εφαρμογών από την αποθήκευση τεράστιων ποσοτήτων πληροφορίας σε μικρούς χώρους έως και την στοχευμένη κατασκευή εξαιρετικά αποδοτικών υλικών. Ο όρος νανοτεχνολογία δεν εισήχθη από τον ίδιο τον Feynman αλλά από τον Ιάπωνα επιστήμονα Norio Taniguchi, 15 χρόνια αργότερα, το 1974.



Σχήμα 2.1: Ο Richard Feynman σε διάλεξη, Pasadena, California [32].

Ο δρόμος για την σύγχρονη νανοτεχνολογία άνοιξε λίγο αργότερα, το 1981, όταν οι φυσικοί Gerd Binnig και Heinrich Rohrer εφηύραν το Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscope/ STM). Μια τέτοια ανακάλυψη, επέτρεψε στους επιστήμονες την απεικόνιση επιφανειών σε ατομικό επίπεδο καθιστώντας εφικτή την παρατήρηση και τον χειρισμό μεμονωμένων ατόμων. Ακολούθησε η ανάπτυξη του Μικροσκοπίου Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscope/AFM) το 1985 από τους Binnig, Quate και Gerber. Με την χρήση ενός τέτοιου μικροσκοπίου, οι επιστήμονες

κατάφεραν να χαρακτηρίσουν με υψηλή ανάλυση, την τραχύτητα μιας επιφάνειας καθώς και τις μηχανικές, μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες της.

Οι καινοτομίες αυτές συνέβαλαν καθοριστικά στη ραγδαία ανάπτυξη του κλάδου, με ερευνητικά κέντρα, πανεπιστήμια και κυβερνήσεις να ξεκινούν συστηματικά επενδύσεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Ακολούθησαν σημαντικές ανακαλύψεις όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) το 1991, η ελεγχόμενη σύνθεση νανοκρυστάλλων (quantum dots) το 1993 και η απομόνωση του γραφενίου (graphene isolation) το 2004.

Απο τις αρχές του 21ου αιώνα, βγήκαν στην αγορά τα πρώτα προϊόντα που χρησιμοποιούσαν σαν βάση τη νανοτεχνολογία και κάλυψαν ένα ευρύ φάσμα καταναλωτικών αγαθών, -από ρακέτες του τένις μέχρι θεραπευτικά καλλυντικά βαθιάς διείσδυσης.

2.2 Βασικές Αρχές της Νανοτεχνολογίας

Η νανοτεχνολογία βασίζεται πάνω στη μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών στη τάξη της νανοκλίμακας, δηλαδή μεταξύ 10^{-9} m έως 10^{-7} m. Το γεγονός αυτό δεν είναι καθόλου τυχαίο καθώς γύρω από τη συγκεκριμένη κλίμακα, θεωρείται το ενδιαμέσο στάδιο μεταξύ των νόμων που ισχύουν στο μικρόκοσμο και στον μακρόκοσμο. Υπάρχει δηλαδή μια αλληλεπίδραση μεταξύ των κλασικών φυσικών νόμων και των νόμων της κβαντομηχανικής με αποτέλεσμα τα υλικά να αποκτούν διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με την ατομική ή την μακροσκοπική τους μορφή.

Η μείωση των διαστάσεων ενός υλικού στην τάξη του μικρού οδηγεί τελικά σύνθεση νανοδομών οι οποίες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τις κατευθύνσεις στις οποίες επιτρέπεται η κίνηση ή αντίστοιχα σε εκείνες που παρουσιάζεται περιορισμός [33]. Σε αυτές τις συνθήκες εκδηλώνεται και το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού. Ο χωρικός περιορισμός που υπόκεινται οι φορείς φορτίων εντός μιας νανοδομής, προκαλεί την δημιουργία διακριτών επιπέδων ενέργειας αντί ενός συνεχούς. Αυτή η συμπεριφορά επικρατεί όταν πλέον οι διαστάσεις του υλικού είναι συγκρίσιμες με το μήκος κύματος de Broglie των ηλεκτρονίων, εφόσον δηλαδή οι διαστάσεις μιας νανοδομής γίνονται μικρότερες από 10 nm. Σήμερα, η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας έχει οδηγήσει σε πρωτοποριακές εφαρμογές σε μια πληθώρα τομέων.

➤ Εφαρμογές στην Ηλεκτρονική:

Η νανοτεχνολογία συνέβαλε στην ανάπτυξη μικρότερων αλλά ταυτόχρονα ισχυρότερων και ταχύτερων κυκλωμάτων. Ενδεικτικά, το μέγεθος ενός τυπικού transistor MOSFET ήταν 350nm το 1993 ενώ το 2025 προσεγγίζει τα 2nm. Παράλληλα, οι νανοαισθητήρες αποτελούν μια πολύ σημαντική καινοτομία στον τομέα της ηλεκτρονικής καθώς παρέχουν απόκριση σε πραγματικό χρόνο, ακρίβεια, ακόμη και σε χαμηλά ποσοστά συγκέντρωσης της μετρήσιμης ουσίας. Επιπλέον εξαιτίας της χρήση νανομεμβρανών που προέρχονται από ημιαγώγιμα υλικά, τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα εξελίχθηκαν ως προς την ελαστικότητα και την ανθεκτικότητα [32].

➤ Εφαρμογές στην Ιατρική

Τα νανοσωματίδια, χρησιμοποιούνται σαν φορείς μεταφοράς φαρμάκων στοχεύοντας αποκλειστικά σε καρκινικά κύτταρα, μειώνοντας έτσι την καταστροφή των υγιών κυττάρων.

➤ Εφαρμογές στην Ενέργεια

Η ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του ενεργειακού τομέα, προσφέροντας αποδοτικότερες λύσεις για την παραγωγή, αποθήκευση και μεταφορά ενέργειας. Η χρήση νανοσωματιδίων σε ηλιακά πάνελ και φωτοβολταϊκά, αυξάνουν την απορρόφηση φωτός και μειώνουν σημαντικά τις απώλειες ενέργειας, ενισχύοντας την ενεργειακή αποδοτικότητα. Επιπλέον, τα νανοϋλικά συνέβαλαν άμεσα με την παραγωγή προηγμένων μπαταριών και υπερπυκνωτών με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και ταυτόχρονα με ταχύτερη φόρτιση. Τέλος, χάρη στην διαρκή ανάπτυξη προηγμένων υλικών, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, έχουν κατασκευαστεί ελαφρύτερα και πιο ανθεκτικά καλώδια, διευκολύνοντας τη μεταφορά ενέργειας με ελάχιστες απώλειες.

➤ Εφαρμογές στο Περιβάλλον

Η νανοτεχνολογία ενισχύει σημαντικά εφαρμογές που στοχεύουν στη προστασία του περιβάλλοντος. Επιδιώκοντας τη βιώσιμη ανάπτυξη και τη διασφάλιση ζωτικών πόρων, τα νανοϋλικά αξιοποιούνται ευρέως για καθαρισμό βιομηχανικών χώρων, ανίχνευση ρύπων καθώς και εξουδετέρωση τοξικών ουσιών στο υπέδαφος και την ατμόσφαιρα. Παράλληλα, με διάφορες καινοτομίες όπως τις μεμβράνες και φίλτρα από νανοϋλικά, πραγματοποιείται έλεγχος της ποιότητας του νερού και του αέρα, επιτρέποντας την έγκαιρη ανίχνευση περιβαλλοντικών κινδύνων.

➤ Εφαρμογές στα Τρόφιμα

Οι όλο αυξανόμενες απαιτήσεις στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων έχουν ενισχύσει το πεδίο εφαρμογής της νανοτεχνολογίας, με στόχο την παραγωγή πιο ανθεκτικών και λειτουργικών υλικών. Η χρήση νανοϋλικών στη συσκευασία τροφίμων συμβάλλει σημαντικά στη διατήρηση της φρεσκότητας αλλά και στην προστασία, ελέγχοντας την ανάπτυξη μικροοργανισμών και αλλοιώσεων. Παράλληλα, η αξιοποίηση των νανοαισθητήρων στις βιομηχανίες παραγωγής τροφίμων συμβάλλει ενεργά στη διασφάλιση της ποιότητας των προϊόντων. Μέσω των νανοαισθητήρων, εντοπίζονται μικροοργανισμοί, τοξίνες ή αλλοιώσεις σε πραγματικό χρόνο, πριν τα προϊόντα φτάσουν στον καταναλωτή.

2.3 Τα Νανοϋλικά

Τα νανοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν με βάση διαφορετικά κριτήρια, όπως η δομή και η χημική τους σύσταση, παράγοντες που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, καθώς και τα πεδία εφαρμογής τους [34].

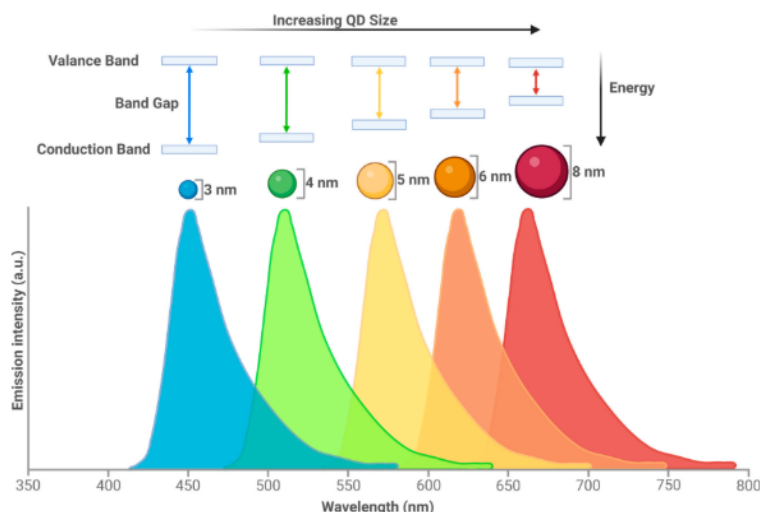
2.3.1 Κατηγορίες Νανοϋλικών με βάση τη δομή τους

Με βάση τη δομή τους, τα νανοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες, τις 0D, 1D, 2D και 3D νανοδομές.

➤ 0D Νανοδομές

Οι νανοδομές που ανήκουν στην συγκεκριμένη κατηγορία θεωρούνται μηδενικών διαστάσεων και δεν διαθέτουν κάποια ελευθερία κίνησης. Οι 0D νανοδομές μπορούν να είναι μονοκρυσταλλικές, πολυκρυσταλλικές και άμορφες. Κατά την πρώτη περίπτωση, αποτελούνται από ενιαίο πλέγμα ατόμων ενώ κατά τη δεύτερη από πολλούς μικροκρυσταλλικούς κόκκους διαφορετικού προσανατολισμού. Τέλος, στη περίπτωση των άμορφων 0D Νανοδομών, υπάρχει τυχαία διάταξη των ατόμων και δεν ακολουθείται κάποια κατανομή.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι Κβαντικές Τελείες (QDs): Κρυσταλλικές δομές ημιαγωγών με διάμετρο από 2nm έως 10 nm με τεράστιο πεδίο εφαρμογής στη φωτονική. Ανάλογα με το μέγεθος τους, τα QDs παρουσιάζουν εξαιρετικά διαφορετικές ιδιότητες. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο χάσμα μεταξύ των διακριτών επιπέδων ενέργειας τους, το οποίο μεγαλώνει όσο μικραίνει η διάμετρος της δομής. Πρακτικά, όσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό χάσμα, τόσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος των φωτονίων που εκπέμπονται. Αντίστροφα, στη περίπτωση των QDs με μεγαλύτερη διάμετρο, τα φωτόνια εκπομπής έχουν μεγαλύτερο μήκος κύματος. Αυτό σημαίνει ότι QDs μικρής διαμέτρου εκπέμπουν στο μπλε/πράσινο τμήμα του ορατού φάσματος ενώ εκείνα με μεγαλύτερη διάμετρο, εκπέμπουν προς το κόκκινο τμήμα [35].



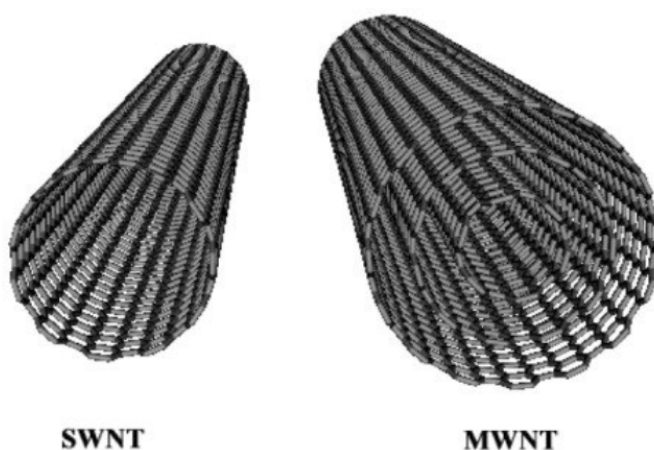
Σχήμα 2.2: Το φάσμα εκπομπής μιας κβαντικής τελείας (QD) σε σχέση με το ενεργειακό χάσμα και τη διάμετρο [36].

➤ 1D Νανοδομές

Οι μονοδιάστατες νανοδομές παρουσιάζουν ελευθερία κίνησης μόνο σε μια διάσταση ενώ περιορίζονται στις άλλες δύο. Όμοια με τις 0D νανοδομές, οι 1D μπορούν να συγκροτούνται

απο άτομα σε άμορφη ή κρυσταλλική διάταξη. Στη κατηγορία των μονοδιάστατων νανοϋλικών, ανήκουν τα νανοςύρματα, οι νανοράβδοι και οι νανοςωλήνες άνθρακα, υλικά που παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά μεταξύ μήκους και διαμέτρου.

Μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες μονοδιάστατων νανοϋλικών αποτελούν οι νανοςωλήνες άνθρακα (CNTs). Αποτελούνται από στρώματα γραφενίου τυλιγμένα σε κυλίνδρους γεγονός που τους προσδίδει ανθεκτικότητα και εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να διαθέτουν μεγάλο πεδίο εφαρμογής. Ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων τους, οι νανοςωλήνες άνθρακα διακρίνονται σε Single-Walled CNTs (SWNTs) με αγωγή/ημιαγωγή συμπεριφορά, και Multi-Walled CNTs (MWNTs) με μεταλλική συμπεριφορά. Εξαιτίας της υψηλής τους αγωγιμότητας και της χαμηλής κατανάλωσης ισχύος, τα SWNTs χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρονικά στοιχεία όπως διακόπτες και transistor. Πιο συγκεκριμένα, τοποθετούνται στο κανάλι του MOSFET, ανάμεσα δηλαδή στη πηγή και την υποδοχή, αντικαθιστώντας έτσι το πυρίτιο (Si) σαν αγωγίμο υλικό. Αντίθετα, τα MWNTs προσδίδουν μηχανική αντοχή και θερμική αγωγιμότητα οπότε χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετα πολυμερών, σε αγωγίμες επιστρώσεις κ.ο.κ. [37].



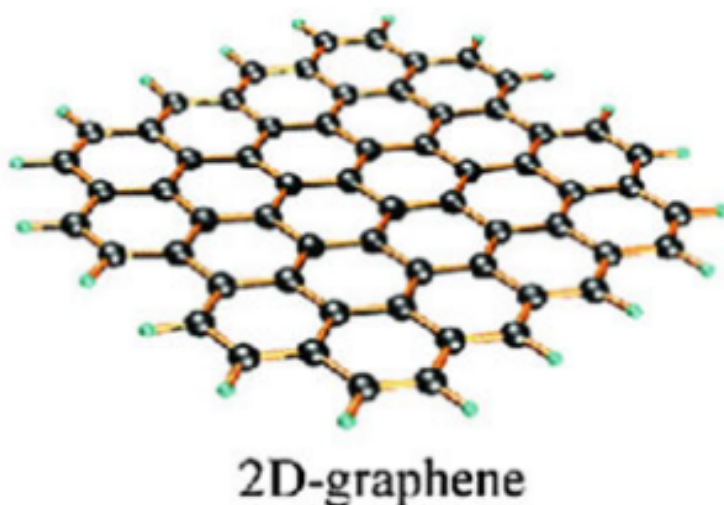
Σχήμα 2.3: Μοριακή δομή μονοστρωματικού & πολυστρωματικού νανοςωλήνα άνθρακα [38]

➤ 2D Νανοδομές

Κατά την περίπτωση όπου τα υλικά αποτελούνται από τουλάχιστον ένα λεπτό στρώμα, τότε κατατάσσονται στη κατηγορία των δισδιάστατων νανοϋλικών. Τα συγκεκριμένα υλικά, διαθέτουν φορείς με ελευθερία κίνησης και στις δυο διαστάσεις ενώ μπορούν να είναι με άμορφη ή κρυσταλλική δομή. Ανάλογα με το είδος του υλικού, τη δομή και το πάχος των στρωμάτων, τα νανοϋλικά διαθέτουν διαφορετικές ιδιότητες. Έτσι υπάρχουν νανοδομές που παρουσιάζουν ηλεκτρική συμπεριφορά ενός αγωγού, ενός μονωτή, ενός ημιαγωγού κ.ο.κ. Χαρακτηριστικά παραδείγματα δισδιάστατων νανοϋλικών είναι το γραφένιο, το εξαβορίδιο του βορίου (h-BN), τα δισδιάστατα διχαλκογενή υλικά μετάλλων (MX₂). Επιπλέον, τα 2D νανοϋλικά αξιοποιούνται σημαντικά μέσω της δημιουργίας πλασμονικών υμενίων, δηλαδή λεπτών μεταλλικών επιστρώσεων που επιτρέπουν τη διέγερση και διάδοση επιφανειακών

πλασμονίων (SPP). Η παραπάνω εφαρμογή, θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα σε επόμενο κεφάλαιο [39].

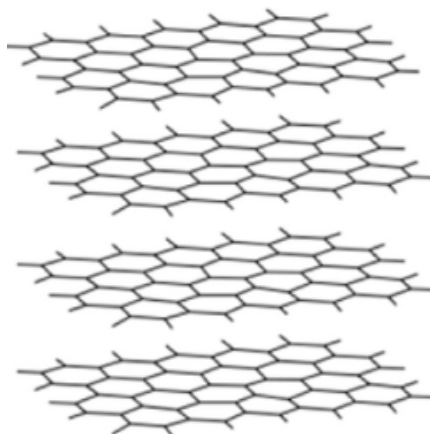
Το γραφένιο, αποτελεί ένα από τα βασικότερα νανοϋλικά που υποστηρίζονται σε δισδιάστατη δομή. Αποτελείται από ένα μονοατομικό στρώμα ατόμων άνθρακα, με πάχος μόλις ενός ατόμου, τοποθετημένων σε εξαγωνικό πλέγμα. Εξαιτίας της δομής του, δημιουργεί πολύ ισχυρούς χημικούς δεσμούς με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα αλλά και υψηλή αγωγιμότητα. Το πεδίο εφαρμογής του γραφενίου, εκτείνεται από ηλεκτρονικά υψηλής ταχύτητας και εύκαμπτες οθόνες, έως φωτοβολταϊκά, υπερπυκνωτές, αισθητήρες και βιοϊατρικές διατάξεις. Υλικά όπως ο γραφίτης, προκύπτουν από τη συσσώρευση πολλών στρωμάτων γραφενίου ενώ ανάλογα με τον αριθμό τους, το τελικό υλικό διαθέτει διαφορετικές ιδιότητες.



Σχήμα 2.4: Χημική δομή γραφενίου [27].

➤ 3D Νανοδομές

Οι τρισδιάστατες νανοδομές διαθέτουν ελευθερία κίνησης και στις τρεις διαστάσεις. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες κατηγορίες που παρουσιάζουν περιορισμό σε τουλάχιστον μια διάσταση, οι 3D νανοδομές συγκεντρώνονται σε όγκους νανομετρικού μεγέθους. Προκύπτουν από διασπορά νανοσωματιδίων, συνθέσεις νανοκαλωδίων ή και νανοσωλήνων, συσσωματώσεις νανοστρωμάτων ή ακόμη και από πιο πολύπλοκες αρχιτεκτονικές διατάξεις. Η τρισδιάστατη τους γεωμετρία τους προσδίδει μεγάλη ειδική επιφάνεια, πορώδη μορφολογία με κενούς χώρους, -που ευνοούν τη μεταφορά μάζας. Εξαιτίας της δομής τους, τα 3D νανοϋλικά παρέχουν τη δυνατότητα δομικού ελέγχου και τροποποίησης με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων και την ενίσχυση της σταθερότητας τους. Οι σημαντικότερες κατηγορίες νανοϋλικών με τρισδιάστατη δομή, είναι οι νανοαφροί (nanofoms), οι συσσωματώσεις νανοστρωμάτων όπως ο γραφίτης, τα πλαίσια μεταλλο-οργανικών ενώσεων (MOFs) και τα νανοπορώδη υλικά (nanoporous materials) [40].



Σχήμα 2.5: Χημική δομή του τρισδιάστατου γραφίτη, αποτελούμενου από συσσωρευμένα στρώματα γραφενίου [41].

Το νανοπορώδες χρυσό (NPG) και το νανοπορώδες ασήμι (NPS) αποτελούν δύο από τα πιο μελετημένα νανοπορώδη μέταλλα, με ιδιαίτερο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Διαθέτουν ένα εκτεταμένο δίκτυο πόρων διαμέτρου μικρότερης των 100 nm του οποίου η μορφή και η κατανομή, καθορίζει τις φυσικές, χημικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Η έντονη πλασμονική απόκριση που διαθέτουν και τα δυο μέταλλα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για εφαρμογές σε αισθητήρες αλλά και στη φασματοσκοπία Raman (SERS). Το νανοπορώδες χρυσό διακρίνεται για τη μεγάλη χημική σταθερότητα ενώ το ασήμι για την τοπική ενίσχυση των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων. Έτσι τα NPGs αξιοποιούνται στη βιοιατρική ενώ τα NPS στη φασματοσκοπία.

2.3.2 Κατηγορίες Νανοϋλικών με βάση τη χημική σύσταση

Ανάλογα την χημική τους σύσταση, προκύπτουν οι ακόλουθες κατηγορίες νανοϋλικών:

➤ Με βάση τον Άνθρακα

Τα νανοϋλικά που παράγονται από δομές άνθρακα συνδυάζουν μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Στην κατηγορία αυτή, ανήκουν οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), τα Φουλερένια (fullerenes) και το γραφένιο.

➤ Μεταλλικά

Προκύπτουν από τη σύνθεση νανοσωματιδίων από μέταλλα όπως το Αλουμίνιο (Al), ο Χρυσός (Au), το Ασήμι (Ag), ο Χαλκός (Cu) και ο Ψευδάργυρος (Pb). Διαθέτουν υψηλή αγωγιμότητα και πλασμονικές ιδιότητες.

➤ Διηλεκτρικά και οξείδια

Σταθερές δομές που προκύπτουν από ανόργανα υλικά και ενώσεις μετάλλων με οξυγόνο ενώ διαθέτουν χημική σταθερότητα, φωτοκαταλυτική και ηλεκτρική ιδιότητα. Ενδεικτικά παραδείγματα αποτελούν το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO).

➤ Κεραμικά

Τα κεραμικά νανουλικά παράγονται μέσω θερμανσης ή ψύξης απο μη μεταλλικά ανόργανα στερεά σε διάφορες διαστάσεις και μορφές. Ενδεικτικά παραδείγματα τελικού υλικού, αποτελούν τα Si_3N_4 , Al_2O_3 τα οποία βρίσκουν πεδίο εφαρμογής σε διεργασίες κατάλυσης, φωτοκατάλυσης και απεικόνισης.

➤ Πολυμερικά

Τα πολυμερικά νανοϋλικά (PNPs) κατασκευάζονται απο πολυμερείς αλυσίδες οργανικής φύσης και χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές βιοϊατρικής όπως σε RNA θεραπείες καρκίνου και στην ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων.

➤ Ημιαγώγιμα

Τα νανοσωματίδια ημιαγωγών διαθέτουν ιδιότητες ανάμεσα σε εκείνες των μετάλλων και των μη μετάλλων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge), υλικά που σε νανοκλίμακα, διαθέτουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα εξαιτίας του κβαντικού περιορισμού. Διαθέτουν ευρύ πεδίο εφαρμογών που εκτείνεται απο τη φωτοκατάλυση, στη φωτοηλεκτρονική και τη διάσπαση του νερού.

2.4: Τα πλάσμονικά υλικά

Η πλάσμονική αποτελεί θεμελιώδες και αναπόσπαστο μέρος της νανοφωτονικής και βρίσκει εφαρμογή σε υλικά με έντονη αλληλεπίδραση με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Βασικά παραδείγματα πλάσμονικών είναι τα ευγενή μέταλλα όπως ο χρυσός (Au), το ασήμι (Ag), το αλουμίνιο (Al) και ο χαλκός (Cu), υλικά με μεγάλο αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η έκθεση των αναφερόμενων νανοδομών σε φως με μήκος κύματος στη περιοχή των νανομέτρων, διεγείρει και προκαλεί ταλαντώσεις στα επιφανειακά ηλεκτρόνια τους. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε έντονη ενίσχυση του τοπικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και αποτελεί τη βάση για την ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων που περιγράφουν τη συμπεριφορά του φωτός σε νανομετρικές κλίμακες.

2.4.1 Εξισώσεις Maxwell

Η πλάσμονική, όπως και συνολικά η νανοφωτονική, στηρίζεται στις μακροσκοπικές εξισώσεις του Maxwell οι οποίες συνδέουν τη διηλεκτρική μετατόπιση (D), το ηλεκτρικό πεδίο (E), το μαγνητικό πεδίο (M) και τη μαγνητική επαγωγή (B) με την εξωτερική πυκνότητα φορτίου (ρ_{ext}) και ηλεκτρικού ρεύματος (J_{ext}) [42].

$$\nabla \cdot D = \rho \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times E = - \frac{\partial D}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.4)$$

Η συνολική πυκνότητα φορτίου και ρεύματος δίνεται από τα αθροίσματα των εξωτερικών και εσωτερικών συνιστωσών τους:

$$\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho \quad (2.5)$$

$$\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{J}_{ext} + \mathbf{J} \quad (2.6)$$

Τα μακροσκοπικά μεγέθη σχετίζονται περαιτέρω μέσω της πόλωσης (P), της μαγνήτισης (M), της ηλεκτρικής και μαγνητικής διαπερατότητας (ϵ_o, μ_o).

$$\mathbf{D} = \epsilon_o \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_o} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (2.8)$$

Η συμπεριφορά των πλασμονικών υλικών οφείλεται αποκλειστικά στην ηλεκτρική και όχι στη μαγνητική τους απόκριση. Σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, τα ευγενή, δεν παρουσιάζουν μαγνητική συμπεριφορά με αποτέλεσμα η τιμή της μαγνητικής διαπερατότητας, να βρίσκεται πολύ κοντά στην μονάδα και η Μαγνήτιση (M) να είναι αμελητέα. Η πόλωση (P), εκφράζει την ηλεκτρική απόκριση ενός υλικού κατά την έκθεση του σε κάποιο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Υπο αυτές τις συνθήκες, τα θετικά και αρνητικά φορτία μετακινούνται, δημιουργούν ηλεκτρικά δίπολα και τελικά αποκτούν μια μέση ηλεκτρική ροπή ανά μονάδα όγκου. Καθώς τα πλασμονικά μέταλλα διαθέτουν υψηλή πυκνότητα ελεύθερων επιφανειακών ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου, κατά την πρόσπτωση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων στην επιφάνεια των υλικών, προκαλούνται συλλογικές ταλαντώσεις των φορτίων. Οι ταλαντώσεις αυτές, οδηγούν στη δημιουργία ηλεκτρικών πεδίων και στην απορρόφηση του φωτός στην επιφάνεια των μετάλλων. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η πόλωση ερμηνεύεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho \quad (2.9)$$

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (2.10)$$

Τελικά, οι σχέσεις που προκύπτουν για γραμμική απόκριση ισοτροπικών, μη μαγνητικών υλικών:

$$\mathbf{D} = \epsilon_o \epsilon \mathbf{E} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{B} = \mu_o \mu \mathbf{H} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{P} = \epsilon_o \chi \mathbf{E} \quad (2.13)$$

$$J = \sigma E \quad (2.14)$$

Τα θεμελιώδη φυσικά μεγέθη που περιγράφουν την φυσική συμπεριφορά των υλικών:

ϵ_0 : Διηλεκτρική σταθερά του κενού

μ_0 : Μαγνητική διαπερατότητα κενού

ϵ : Σχετική διηλεκτρική σταθερά υλικού

μ : Σχετική μαγνητική διαπερατότητα

χ : Ηλεκτρική επιδεκτικότητα

σ : Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Στις περιπτώσεις όπου ένα υλικό παρουσιάζει διασπορά, δηλαδή η απόκριση του εξαρτάται τόσο από τη χωρική κατανομή όσο και από τη χρονική εξέλιξη του ερεθίσματος, οι προηγούμενες γραμμικές σχέσεις δεν επαρκούν για την ερμηνεία των πλασματικών φαινομένων. Η χρονική διασπορά προκύπτει όταν η πόλωση ενός υλικού σε μια δεδομένη χρονική στιγμή εξαρτάται από τη τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου σε αυτή και όλες τις προηγούμενες χρονικές στιγμές. Αντίθετα, η χωρική διασπορά εντοπίζεται όταν η πόλωση ενός σημείου επηρεάζεται από το ηλεκτρικό πεδίο που επικρατεί και στις γειτονικές περιοχές. Στη περίπτωση των νανοδομών όπου το μέγεθος των υλικών είναι συγκρίσιμο με το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να μελετάται και η χωρική διασπορά. Λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες χωρικής και χρονικής διασποράς, τα μεγέθη της διηλεκτρικής μετατόπισης (D) και της χωρικής πυκνότητας του ρεύματος (J) ερμηνεύονται μέσω της σύνδεσης τους με τη διηλεκτρική σταθερά του κενού (ϵ_0) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σ):

$$D(r, t) = \epsilon_0 \int dt' dr' \epsilon(r - r', t - t') E(r', t') \quad (2.15)$$

$$J(r, t) = \int dt' dr' \sigma(r - r', t - t') E(r', t') \quad (2.16)$$

Εφαρμόζοντας τον Μετασχηματισμό Fourier, οι εξισώσεις Maxwell μπορούν να ερμηνευτούν και στο πεδίο της συχνότητας μέσω της σχέσης $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\omega$.

$$D(K, \omega) = \epsilon_0 \epsilon(K, \omega) E(K, \omega) \quad (2.17)$$

$$J(K, \omega) = \sigma(K, \omega) E(K, \omega) \quad (2.18)$$

Η συνάρτηση $\epsilon(K, \omega)$ ή αλλιώς συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης, περιγράφει την χρονική και χωρική απόκριση ενός υλικού όταν εφαρμόζεται κάποιο ηλεκτρικό πεδίο στην επιφάνεια

του. Η συχνότητα ω σχετίζεται με τη ταχύτητα μεταβολής του πεδίου στο χρόνο ενώ το διάνυσμα κύματος K , εκφράζει τη χωρική μεταβολή του πεδίου στο υλικό. Στο πεδίο της συχνότητας:

$$\varepsilon(K, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(K, \omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2.19)$$

2.4.2 Μοντέλο Πλάσματος

Το μοντέλο του Πλάσματος ή αλλιώς Free Electron Gas Model, αποτελεί ένα κλασικό θεωρητικό τρόπο ερμηνείας της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων μέσα στο μέταλλο. Σύμφωνα με το μοντέλο, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται εντός της ζώνης αγωγιμότητας, διαθέτουν ελευθερία κίνησης εντός ενός ομοιόμορφα κατανεμημένου υποβάθρου θετικών πυρήνων ιόντων εξασφαλίζοντας την ηλεκτρική ουδετερότητα του μετάλλου. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων θεωρούνται αμελητέες καθώς λαμβάνεται υπόψη μόνο η συλλογική συμπεριφορά της μάζας των ηλεκτρονίων. Έτσι, θεωρείται ότι το ηλεκτρονιακό νέφος κινείται με τρόπο συντονισμένο, γεγονός που επιτρέπει την περιγραφή των πλασματικών φαινομένων μέσω ενός συστήματος εξισώσεων. Η εξίσωση κίνησης ενός ηλεκτρονίου με ηλεκτρικό πεδίο E , περιγράφεται από την εξίσωση:

$$m\ddot{x} + m\gamma \dot{x} = -eE \quad (2.20)$$

όπου το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και η μετατόπιση του ηλεκτρονίου δίνονται από τις σχέσεις:

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.21)$$

$$x(t) = x_0 e^{-i\omega t} \quad (2.22)$$

Εξαιτίας της σχέσης $P = -nex$, οι εξισώσεις της πόλωσης και της διηλεκτρικής μετατόπισης γίνονται:

$$P = - \frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} E \quad (2.23)$$

$$D = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \right) E \quad (2.24)$$

Τελικά, η διηλεκτρική συνάρτηση του νέφους ελεύθερων ηλεκτρονίων και η πλασματική συχνότητα δίνεται από τους τύπους:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.25)$$

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \quad (2.26)$$

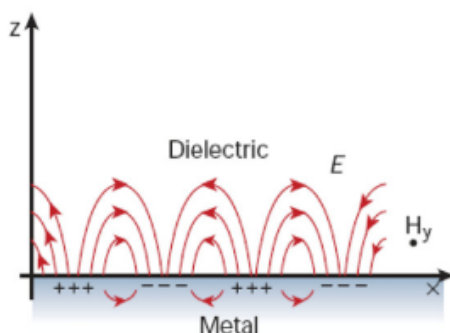
Η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να γραφτεί σαν άθροισμα του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.27)$$

Το πραγματικό μέρος $\varepsilon_1(\omega)$ σχετίζεται με την διάθλαση ενώ το φανταστικό μέρος $\varepsilon_2(\omega)$ με την απορρόφηση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Έτσι, χρησιμοποιώντας το μοντέλο πλάσματος των ηλεκτρονίων, μπορεί να δοθεί φυσική ερμηνεία ως προς την απόκριση των υλικών. Στη περίπτωση των χαμηλών συχνοτήτων, όπου $\omega \ll \omega_p$ τότε η διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon(\omega)$ είναι αρνητική με αποτέλεσμα το υλικό να μην απορροφά καθόλου το ηλεκτρικό πεδίο αλλά να το αντανακλά. Αντίθετα, στη περίπτωση υψηλών συχνοτήτων όπου $\omega > \omega_p$, η διηλεκτρική συνάρτηση είναι θετική οπότε το υλικό επιτρέπει στο πεδίο να το διαπεράσει.

2.4.3 Επιφανειακά Πλασμονικά Πολοτόνια

Τα επιφανειακά πλασμόνια - πολοτόνια ή αλλιώς SPPs είναι ηλεκτρομαγνητικές διεγέρσεις που διαδίδονται κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ ενός διηλεκτρικού και ενός μετάλλου. Τα κύματα προκύπτουν από τις συλλογικές ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων του μετάλλου εξαιτίας μιας εξωτερικής διέγερσης δηλαδή ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Τα SPPs παρουσιάζουν έντονα τοπικό χαρακτήρα, διαδίδονται παράλληλα στη διεπιφάνεια των δυο υλικών ενώ το πλάτος του παραγόμενου κύματος εξασθενεί εκθετικά κατά την κάθετη προς τη διεπιφάνεια διεύθυνση.



Σχήμα 2.6: Διάδοση του ηλεκτρικού πεδίου στη διεπιφάνεια μεταξύ διηλεκτρικού και μετάλλου [43].

Η απλούστερη δομή που υποστηρίζει SPPs εντοπίζεται σε μια επίπεδη διεπιφάνεια μεταξύ ενός μετάλλου και ενός διηλεκτρικού. Στη περίπτωση του σχήματος 2.6, το επιφανειακό κύμα διαδίδεται κατά τον άξονα x και παρουσιάζει εγκάρσια μαγνητική διάδοση (TM) καθώς το ηλεκτρικό πεδίο έχει x και z συνιστώσες ενώ το μαγνητικό y συνιστώσα. Τα SPPs δεν μπορούν να υποστηριχθούν σε TE πόλωση καθώς δεν είναι δυνατή η ύπαρξη επιφανειακών κυμάτων παράλληλων στη διεπιφάνεια μετάλλου και διηλεκτρικού. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την TE πόλωση, το ηλεκτρικό πεδίο δεν διαθέτει κάθετη συνιστώσα ως προς τη διεπιφάνεια αλλά μόνο παράλληλη. Ως αποτέλεσμα, δεν μπορεί να δημιουργείται επιφανειακή συσσώρευση φορτίου, γεγονός που είναι απαραίτητο για να προκληθεί διέγερση και τελικά διάδοση επιφανειακού πλασμονικού κύματος.

Εξετάζοντας το σχήμα 2.6, οι λύσεις της εξίσωσης για $z>0$ και για $z<0$ αντίστοιχα:

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.28)$$

$$E_x(z) = i A_2 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.29)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.30)$$

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (2.31)$$

$$E_x(z) = -i A_1 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z} \quad (2.32)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (2.33)$$

Απο τις οριακές συνθήκες, θα ισχύει $A_1 = A_2$ και $k_2 \epsilon_1 = -k_1 \epsilon_2$ οπότε τελικά η σχέση διασποράς των SPPs που διαδίδονται μεταξύ δύο ημιχώρων είναι:

$$\beta(\omega) = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1(\omega) \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2}} \quad (2.34)$$

Η συχνότητα πλάσματος επιφάνειας (ω_{sp}) δίνεται από τον τύπο:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_2}} \quad (2.35)$$

Στην περίπτωση όπου η συχνότητα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος πλησιάζει την συχνότητα των επιφανειακών πλασμονίων (ω_{sp}), η πλασμονική απόκριση του μετάλλου ενισχύεται σημαντικά. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται και ταλαντώνονται συλλογικά στην επιφάνεια του μετάλλου, οδηγώντας στη δημιουργία ενός ισχυρού αλλά τοπικά περιορισμένου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η αυξημένη απορρόφηση ενέργειας από τα ηλεκτρόνια, εγκλωβίζει το φως στην επιφάνεια του μετάλλου ενώ παράλληλα, το μέρος της ενέργειας που απορροφάται, μετατρέπεται σε θερμότητα. Το φαινόμενο αυτό, αποτελεί την βάση πολλών εφαρμογών της νανοφωτονικής και ιδιαίτερα της φασματοσκοπίας Raman.

Τα SPPs εντοπίζονται και σε πιο περίπλοκες δομές, όπως οι πολυστρωματικές πλασμονικές διατάξεις με εναλλασσόμενα στρώματα μεταλλικών και διηλεκτρικών υλικών. Τέτοιου είδους διατάξεις επιτρέπουν την ρύθμιση της απορρόφησης, της σταθεράς διάδοσης και της κατανομής του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου στις διεπιφάνειες. Η συχνότητα συντονισμού του νανουλικού, μπορεί να ρυθμιστεί προσαρμόζοντας το πάχος και επιλέγοντας υλικά με συγκεκριμένες οπτικές ιδιότητες για κάθε υπόστρωμα. Έτσι, οι πολυστρωματικές πλασμονικές διατάξεις καθίστανται ιδανικές για αισθητήρες υψηλής

ευαισθησίας, μεταϋλικά με προσαρμόσιμη διασπορά και πλασμονικούς κυματοδηγούς φωτός σε νανοκλίμακα.

2.4.4 Κατασκευή Πλασμονικών Δομών

Η σύνθεση πλασμονικών νανοσωματιδίων πραγματοποιείται συνήθως με δύο βασικές προσεγγίσεις, την top-down και την bottom-up. Στη περίπτωση της top-down μεθόδου, μέσω μηχανικών και λιθογραφικών τεχνικών, οι διαστάσεις ενός υλικού μειώνονται σταδιακά μέχρι να φτάσουν τη νανομετρική κλίμακα. Αντίθετα, στη προσέγγιση bottom-up, οι πλασμονικές νανοδομές κατασκευάζονται από μόρια ή άτομα που συγκεντρώνονται σε διατάξεις.

Ανάλογα με την επιθυμητή τελική εφαρμογή, τα SPPs μπορούν να κατασκευαστούν με διαφορετικές τεχνικές, ρυθμίζοντας έτσι την γεωμετρία, τη μορφολογία και τα φυσικά χαρακτηριστικά των τελικών νανοδομών. Οι συνθήκες κατασκευής καθώς και η ποιότητα υλικών επηρεάζουν καθοριστικά το αποτέλεσμα, καθιστώντας αναγκαία τη χρήση προηγμένων τεχνικών νανοκατασκευής που επιτρέπουν ακριβή εναπόθεση και διαμόρφωση σε νανομετρική κλίμακα. Οι μέθοδοι κατασκευής διακρίνονται σε φυσικές, χημικές και λιθογραφικές, κάθε μια από τις οποίες περιλαμβάνει διαφορετικές τεχνικές και προσεγγίσεις για την ανάπτυξη των πλασμονικών νανοδομών [39].

➤ Φυσικές μέθοδοι απόθεσης

Οι φυσικές μέθοδοι απόθεσης αποτελούν μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές κατασκευής πλασμονικών υμενίων, τα οποία αποτελούν βασικό δομικό υλικό για τη δημιουργία και τη διάδοση των SPPs. Η διαδικασία βασίζεται στη μεταφορά μορίων ή ατόμων από την επιφάνεια ενός μετάλλου, στην επιφάνεια ενός υποστρώματος όπου και τελικά εναποτίθενται σχηματίζοντας ένα υμένιο. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, η μορφή του υλικού αλλάζει από συμπυκνωμένη, σε αέρια και στη συνέχεια ξανά στη στερεή τελική του μορφή. Η απόθεση εφαρμόζεται σε συνθήκες υψηλού κενού, μεταξύ 10^{-6} έως 10^{-8} mbar ώστε να διασφαλίζεται η καθαρότητα και η ομοιομορφία της επιφάνειας. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό των SPPs, είναι συνήθως ευγενή μέταλλα όπως Au, Ag, Al ή Cu. Η επιλογή του υποστρώματος εναπόθεσης εξαρτάται από τα επιθυμητά τελικά χαρακτηριστικά της νανοδομής. Συνήθως επιλέγονται διηλεκτρικά ή πολυμερή υποστρώματα όπως το γυαλί, το PDMS και το PMMA [44].

Η **Θερμική Εξάχνωση** (Thermal Evaporation) αποτελεί μια από τις απλούστερες τεχνικές δημιουργίας πλασμονικών υμενίων. Βασίζεται στις αρχές της φυσικής εναπόθεσης ενώ η μεταφορά των ατόμων πραγματοποιείται μετά από τη θέρμανση ενός μετάλλου μέχρι και το σημείο εξάχνωσης ή τήξης του. Η θέρμανση πραγματοποιείται μέσω αντιστάσεων (resistive heat) ενώ στη συνέχεια, τα μεταλλικά ιόντα μεταφέρονται μέσω ενός θαλάμου κενού, στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το πάχος των υμενίων εξαρτάται από διάφορες συνθήκες όπως την ταχύτητα, τη διάρκεια εξάχνωσης καθώς και τη καθαρότητα των υλικών.

Η **εξάχνωση με παλμικό laser** (Pulsed Laser Deposition) χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου τα τελικά υποστρώματα αποτελούνται από πιο σύνθετες και πολύπλοκες διατάξεις. Η

μέθοδος βασίζεται στη χρήση παλμικού laser υψηλής ενέργειας, το οποίο προκαλεί την εξάχνωση των ατόμων ενός μετάλλου και την εναπόθεση τους πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η μέθοδος αυτή προσφέρει υψηλό έλεγχο της σύνθεσης και του πάχους των υμενίων όμως απαιτεί υψηλό κόστος και εξειδικευμένο εξοπλισμό για την ακριβή ρύθμιση των παραμέτρων λειτουργίας.

Η μέθοδος της **εξάχνωσης με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων** (Electron Beam Evaporation) βασίζεται στη μεταφορά των ατόμων ενός μετάλλου-στόχου με χρήση δέσμεων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια παράγονται μέσω θερμιονικής εκπομπής ενώ στη συνέχεια δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επιταχύνει τα ηλεκτρόνια προς το μέταλλο. Η εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων θερμαίνει το υλικό, προκαλώντας την εξάχνωση του. Τα άτομα που απελευθερώνονται εναποτίθενται στο υπόστρωμα, σχηματίζοντας ένα πλασμονικό υμένιο υψηλής καθαρότητας και ομοιομορφίας. Όπως και στη περίπτωση της εξάχνωσης με παλμικό laser, η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται αρκετά δαπανηρή ενώ η μη ομοιόμορφη κατανομή της δέσμης ηλεκτρονίων μπορεί να επηρεάσει την τελική ποιότητα του πλασμονικού film

Η τεχνική της **εκτόξευσης υλικού** (Sputtering) αποτελεί μία από τις πιο αξιόπιστες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους φυσικής εναπόθεσης για την κατασκευή πλασμονικών υμενίων. Η διαδικασία ξεκινά με την εκτόξευση ιόντων ενός αερίου, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, προς ένα μέταλλο-στόχο. Κατά την σύγκρουση των ιόντων με την επιφάνεια του μετάλλου, άτομα του υλικού αποσπώνται και εκτοξεύονται μέσα στον θάλαμο κενού και τελικά εναποτίθενται στο υπόστρωμα. Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής sputtering καθορίζεται από διάφορες παραμέτρους όπως το ίδιο το μέταλλο καθώς και από τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού πλασμονικού υμενίου.

Η μέθοδος **εκτόξευσης υπό συνεχές ρεύμα**, (DC Sputtering) θεωρείται η πιο απλή και διαδεδομένη μορφή εναπόθεσης υλικού μέσω εκτόξευσης. Η διαδικασία βασίζεται στην επιτάχυνση θετικών ιόντων ενός αδρανές αερίου, προς το υλικό-στόχο το οποίο βρίσκεται σε αρνητική τάση. Η πρόσκρουση των ιόντων στην επιφάνεια του στόχου, θα προκαλέσει εκτόξευση των ατόμων του μετάλλου τα οποία τελικά θα τοποθετηθούν σε υπόστρωμα, σχηματίζοντας ένα λεπτό πλασμονικό υμένιο. Εξαιτίας της σταθερότητας του ηλεκτρικού πεδίου, η τεχνική προσφέρει σταθερό ρυθμό εναπόθεσης, καλή προσκόλληση του φιλμ και υψηλή καθαρότητα.

Ως εξέλιξη της παραπάνω μεθόδου, η τεχνική του **RF Sputtering** επιτυγχάνει την εκτόξευση ατόμων μετάλλου υπό την εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η χρήση AC τάσης συμβάλλει στην αποφυγή φόρτισης του στόχου ενώ επιτυγχάνει σχηματισμό υμενίων καλύτερης προσκόλλησης και υψηλότερης καθαρότητας. Η σταθερότητα του πλάσματος της νανοδομής, καθιστά τη μέθοδο ιδανική για την εναπόθεση τόσο μεταλλικών όσο και διηλεκτρικών υλικών.

Η μέθοδος της **εκτόξευσης μαγνητρονίου** (Magnetron Sputtering), αποτελεί την πιο εξελιγμένη και αποδοτική τεχνική εναπόθεσης με εκτόξευση. Βασίζεται στη χρήση μαγνητικού πεδίου, παράλληλου προς την επιφάνεια του στόχου, το οποίο παγιδεύει τα

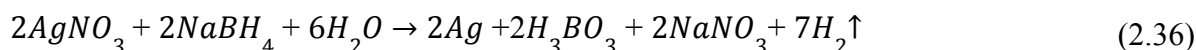
ηλεκτρόνια κοντά στην επιφάνεια και συμβάλλει στον ιονισμό του αερίου που χρησιμοποιείται, συνήθως αργού (Ar). Τελικά, δημιουργείται πυκνό και σταθερό πλάσμα το οποίο προκαλεί την εκτόξευση ατόμων από τον στόχο, στο υπόστρωμα. Η μαγνητρονική εκτόξευση προσφέρει υψηλή ταχύτητα εναπόθεσης, μεγάλη ομοιομορφία και ακρίβεια στο πάχος του λεπτού υμενίου, καθιστώντας τη μια από τις πιο αξιόπιστες τεχνικές για την κατασκευή πλασμονικών επιστρώσεων. Επιπλέον, η μειωμένη θερμική επιβάρυνση του υποστρώματος επιτρέπει τη χρήση της μεθόδου ακόμη και σε υλικά με ευαισθησία στη θερμότητα.

➤ Χημικές μέθοδοι απόθεσης

Οι χημικές μέθοδοι απόθεσης αποτελούν μια ευέλικτη και οικονομικά αποδοτική προσέγγιση για τη σύνθεση πλασμονικών δομών, τόσο με τη μορφή νανοσωματιδίων όσο και λεπτών υμενίων. Ανήκουν στη κατηγορία της bottom-up προσέγγισης, καθώς η δημιουργία των νανοδομών βασίζεται στη χημική μετατροπή πρόδρομων ενώσεων και στην αυτοοργάνωση των ατόμων σε νανοκλίμακα.

Η **χημική αναγωγή** αποτελεί τη βασικότερη και πιο διαδεδομένη μέθοδο σύνθεσης πλασμονικών νανοσωματιδίων. Κατά τη διεργασία αυτή, τα ιόντα των πλασμονικών μετάλλων ανάγονται σε ουδέτερα άτομα μέσω της δράσης ενός αναγωγικού παράγοντα. Έτσι, για παράδειγμα, τα ιόντα Ag^+ και Cu^+ ανάγονται στα αντίστοιχα μέταλλα Ag^0 και Cu^0 . Για την αποφυγή συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, χρησιμοποιούνται σταθεροποιητικοί παράγοντες, όπως το κιτρικό τρινάτριο ($Na_3C_6H_5O_7$), το οποίο προσροφάται στην επιφάνειά τους, προσδίδοντας αρνητικό φορτίο και αποτρέποντας την επαφή τους μέσω ηλεκτροστατικής απώθησης. Συνηθισμένοι αναγωγικοί παράγοντες είναι το βοροϋδρίδιο του νατρίου ($NaBH_4$), το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), η γλυκόζη, καθώς και πολυφαινολικά εκχυλίσματα φυτών. Η κατάλληλη επιλογή του αναγωγικού παράγοντα και η ρύθμιση βασικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, το pH και οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και των οπτικών ιδιοτήτων των παραγόμενων νανοσωματιδίων [44].

Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs), το βοροϋδρίδιο του νατρίου δρα ως ισχυρός αναγωγικός παράγοντας, μειώνοντας τα ιόντα Ag^+ του νιτρικού αργύρου $AgNO_3$ σε μεταλλικό άργυρο σύμφωνα με την ακόλουθη στοιχειομετρική εξίσωση:

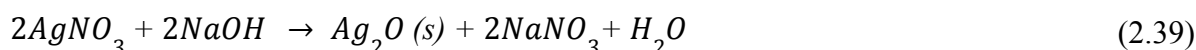


Η χαρακτηριστική μεταβολή του χρώματος του διαλύματος από άχρωμο σε κιτρινωπό και στη συνέχεια σε καστανό αποτελεί ένδειξη σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου, λόγω της εμφάνισης του επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού.

Η μέθοδος της **χημικής συγκαταβύθισης** (co-precipitation) αποτελεί μια εναλλακτική προσέγγιση σύνθεσης νανοσωματιδίων, που παρέχει δυνατότητα ακριβούς ελέγχου της τελικής μορφολογίας και κατανομής μεγέθους. Η διαδικασία βασίζεται στη δημιουργία

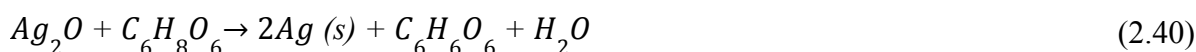
αδιάλυτων ενώσεων μεταλλικών ιόντων όπως υδροξειδίων ή οξειδίων μέσω προσθήκης κατάλληλου παράγοντα (π.χ. βάσης).

Στην περίπτωση του αργύρου, η προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH σε διάλυμα $AgNO_3$ οδηγεί αρχικά στον σχηματισμό του ασταθούς υδροξειδίου του αργύρου (AgOH), το οποίο αποσυντίθεται αυθόρμητα σε οξείδιο του αργύρου (Ag_2O). Οι αντιδράσεις συνοψίζονται ως εξής:



Το παραγόμενο ίζημα Ag_2O συλλέγεται, πλένεται και επαναιωρείται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει κιτρικό τρινάτριο ($Na_3C_6H_5O_7$), το οποίο δρα ως σταθεροποιητικός παράγοντας.

Στη συνέχεια, το οξείδιο του αργύρου υφίσταται χημική αναγωγή προς μεταλλικό άργυρο (Ag^0) παρουσία ήπιων αναγωγικών παραγόντων, όπως το ασκορβικό οξύ ή η γλυκόζη, σύμφωνα με τις ενδεικτικές αντιδράσεις:



Η διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου ή ελαφρώς αυξημένη (25–50 °C), με pH 6–9 στην περίπτωση του ασκορβικού οξέος και pH 9–12 για τη γλυκόζη, προκειμένου να επιτευχθεί ελεγχόμενη πυρηνοποίηση και ομοιογενής ανάπτυξη των νανοσωματιδίων. Το κιτρικό τρινάτριο σταθεροποιεί τα σωματίδια μέσω προσρόφησης στην επιφάνειά τους, περιορίζοντας τη συσσωμάτωση και βελτιώνοντας την κολλοειδή σταθερότητα. Η μεταβολή του χρώματος του διαλύματος προς καστανό και η εμφάνιση χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης στο UV–Vis φάσμα (~420 nm) αποτελούν ισχυρές ενδείξεις σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου [46].

Η **χημική απόθεση σε λουτρό** (Chemical Bath Deposition) αποτελεί μια υγρή-χημική μέθοδο εναπόθεσης υμενίων σε υποστρώματα όπως γυαλί ή πολυμερή. Η τεχνική βασίζεται στην καθίζηση ενός ή περισσότερων αλάτων σε διάλυμα που περιέχει ιόντα μετάλλου υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και οξύτητας. Οι τελικές επιστρώσεις του μετάλλου, σχηματίζονται μέσω σταδιακής πυρήνωσης και ανάπτυξης του υλικού στην επιφάνεια του υποστρώματος. Μέσω της χημικής απόθεσης σε λουτρό, προκύπτουν ομοιόμορφα και καλά προσκολλημένα υμένια με δυνατότητα ρύθμισης του πάχους και της μορφολογίας τους.

Η μέθοδος **Sol-Gel** είναι μια ευέλικτη υγρή-χημική τεχνική σύνθεσης νανοσωματιδίων σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας. Κατά το πρώτο στάδιο, στη περίπτωση του αργύρου, τα ιόντα Ag του αρχικού διαλύματος $AgNO_3$, ενσωματώνονται σε ένα κολλοειδές διάλυμα ενώσεων (sol) μετά από υδρόλυση και σταθεροποίηση. Τελικά, τα ομοιογενή νανοσωματίδια

αργύρου θα προκύψουν μετά από την αναγωγή, ξήρανση και θερμική επεξεργασία του κολλοειδούς διαλύματος.

Η **χημική εναπόθεση σε ατμό** (Chemical Vapor Deposition) αποτελεί μέθοδο σύνθεσης πλασμονικών νανοδομών και λεπτών υμενίων μετάλλων. Σε αντίθεση με τις παραπάνω τεχνικές οι οποίες ανήκουν στη κατηγορία των υγρών χημικών, η CVD ανήκει στις ατμοχημικές. Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση πρόδρομων ενώσεων που βρίσκονται σε αέρια φάση, πάνω από την επιφάνεια ενός θερμαινόμενου υποστρώματος. Τα πρόδρομα υλικά που είναι συνήθως οργανικές ή ανόργανες ενώσεις μετάλλων, αποσυντίθενται μέσω κατάλληλων χημικών αντιδράσεων και τελικά σχηματίζουν ένα στερεό υλικό πάνω στο υπόστρωμα. Στη περίπτωση του αργύρου, η αντίδραση της εναπόθεσης είναι:



Ελέγχοντας πειραματικές παραμέτρους όπως πίεση, θερμοκρασία και συγκέντρωση των πρόδρομων υλικών, τα λεπτά υμένια που δημιουργούνται, διαθέτουν ομοιομορφία και υψηλή καθαρότητα.

➤ Λιθογραφικές μέθοδοι

Η λιθογραφία αποτελεί τεχνική νανοκατασκευών σε νανόμετρα ή μικρόμετρα, εντός στερεών υποστρωμάτων. Οι δομές δημιουργούνται από τη μεταφορά ενός προτύπου (pattern) από μάσκα ή πηγή ακτινοβολίας σε ένα φωτοευαίσθητο ή πολυμερές υλικό, που καλύπτει την επιφάνεια του υποστρώματος. Η διαδικασία περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια, την επίστρωση του υποστρώματος, την έκθεση του υλικού σε ακτινοβολία και τελικά την ανάπτυξη των επιθυμητών νανοδομών. Εξαιτίας της υψηλής ακρίβειας καθώς και της επαναληψιμότητας των λιθογραφικών τεχνικών, η λιθογραφία αποτελεί βασική μέθοδο σύνθεσης λειτουργικών νανοδομών.

Η επιλογή κατάλληλης λιθογραφικής μεθόδου εξαρτάται από το επιθυμητό μέγεθος, βαθμό ακρίβειας καθώς και από παραμέτρους όπως το κόστος, η ταχύτητα παραγωγής και η επιφάνεια επεξεργασίας. Σε περιπτώσεις μεγαλύτερων επιφανειών επιλέγονται τεχνικές όπως **φωτολιθογραφία (UV)** ή **λιθογραφία παρεμβολής με laser (LIL)**. Αντίθετα, σε εφαρμογές όπου η πολύ υψηλή ακρίβεια και ανάλυση είναι απαραίτητη, προτιμάται η **λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (EBL)** ή λιθογραφία με νανοαποτύπωση (NIL).

Μέρος Β: Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 3: Εισαγωγή στο πείραμα

3.1 Σκοπος & Θεωρητική Περιγραφή

Η **φασματοσκοπική μελέτη του ελαιολάδου** αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό εργαλείο για την αξιολόγηση της χημικής του σύστασης. Παρόλο που από μόνο του δεν επαρκεί για τον πλήρη χαρακτηρισμό του ελαιολάδου και την κατηγοριοποίηση του σύμφωνα με τα πρότυπα που έχουν θεσπιστεί από το Διεθνές Συμβούλιο του Ελαιολάδου, προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες σχετικές με τη ποιότητα του. Μέσω της καταγραφής και μελέτης του φάσματος απορρόφησης και φθορισμού του ελαιολάδου εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές φαινολών, χρωστικών και ελεύθερων λιπαρών οξέων οι οποίες συμβάλλουν στον εντοπισμό διαφοροποιήσεων και αλλοιώσεων στη σύσταση του ελαίου.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, μελετήθηκε επίσης η **δημιουργία πλασμονικών νανოსωματιδίων** καθώς και το **φαινόμενο του τοπικού επιφανειακού πλασμονικού συντονισμού (LSPR)**. Σκοπός της διερεύνησης ήταν να εξεταστεί η επίδραση των πλασμονίων στο φάσμα φθορισμού του ελαιολάδου και κατά πόσο θα μπορούσε να συμβάλει στην ανάδειξη και ενίσχυση των κορυφών που σχετίζονται με τα χημικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου.

Για τη μελέτη του φαινομένου, επιλέχθηκε ως καταλληλότερο πλασμονικό υλικό ο **άργυρος**, εξαιτίας των οπτικών και ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων. Τα νανοςωματίδια αργύρου παρουσιάζουν έντονο πλασμονικό συντονισμό (LSPR) στο φάσμα του ορατού, μεταξύ 400 και 450 nm, γεγονός που από μόνο του καθιστά το ευγενές μέταλλο ιδιαίτερα κατάλληλο για φασματοσκοπικές μελέτες. Επιπλέον, το ελαιόλαδο εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης και φθορισμού εντός του UV-Vis με αποτέλεσμα μέρος του φάσματος να συμπίπτει με εκείνο του πλασμονικού συντονισμού του αργύρου. Κατά συνέπεια, η παρουσία νανοςωματιδίων αργύρου στο ελαιόλαδο αναμένεται να επηρεάσει το φάσμα φθορισμού του δείγματος, με στόχο την βελτίωση της ανιχνευσιμότητας χαρακτηριστικών του ελαιολάδου. Η δημιουργία των νανοςωματιδίων αργύρου πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου της Συγκαταβύθισης (Co-precipitation) και της χημικής αναγωγής με Βοροϋδρίδιο του Νατρίου. Η μέτρηση της οξύτητας του ελαιολάδου επιτεύχθηκε μέσω ογκομετρικής τιτλοδότησης και τέλος, οι φασματοσκοπικές αναλύσεις που ακολούθησαν έγιναν με φασματοφωτόμετρο UV-Vis και φασματοφωτόμετρο φθορισμού, αντίστοιχα.

3.2 Κατασκευή νανοςωματιδίων

Η σύνθεση των νανοςωματιδίων αργύρου (Ag NPs) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των μεθόδων co-precipitation και χημικής αναγωγής. Χρησιμοποιήθηκε νιτρικό άργυρο ($AgNO_3$) ως πρόδρομη ένωση και βοροϋδρίδιο του νατρίου ($NaBH_4$) ως ισχυρός αναγωγικός παράγοντας. Ως σταθεροποιητικός παράγοντας χρησιμοποιήθηκε το κιτρικό τρινάτριο, (Na_3

$C_6H_5O_7$), το οποίο αποτρέπει τη συσσωμάτωση νανοσωματιδίων και ενισχύει τη σταθερότητα του κολλοειδούς διαλύματος.

3.2.1 Προπαρασκευή Διαλυμάτων:

➤ Διάλυμα NaOH

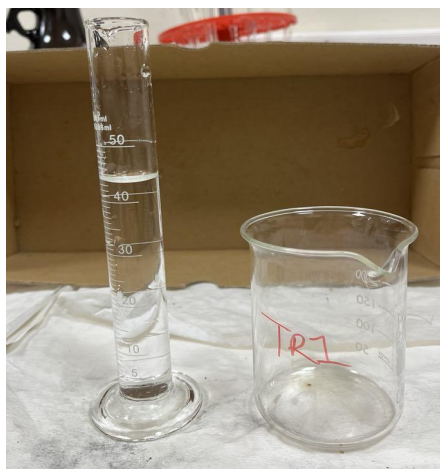
Σε 10 ml απιονισμένου νερού διαλύθηκαν 40 mg NaOH. Στη συνέχεια, το διάλυμα αναδεύτηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα για 5 λεπτά, έως ότου επιτευχθεί πλήρης διάλυση.



Σχήμα 3.1: Παρασκευή διαλύματος NaOH

➤ Διάλυμα $Na_3C_6H_5O_7$

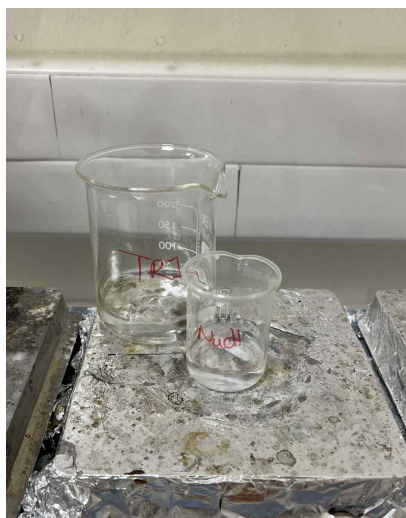
Σε μια κωνική φιάλη, τοποθετήθηκαν 44ml απιονισμένου νερού και 22 mg κιτρικού τρινατρίου ($Na_3C_6H_5O_7$). Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχθηκε για 5 λεπτά σε λουτρό πάγου, σε θερμοκρασία μεταξύ 0 έως 5 °C.



Σχήμα 3.2: Δημιουργία διαλύματος Κιτρικού Νατρίου

➤ Διάλυμα $AgNO_3$

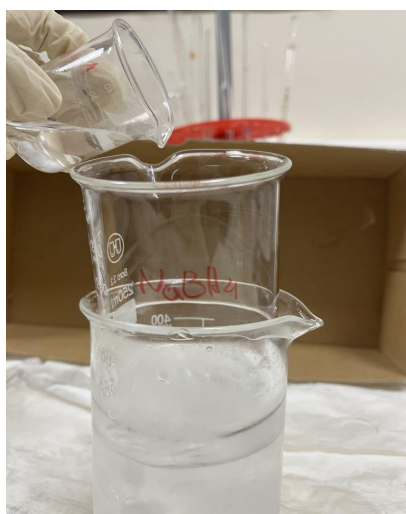
Στο ψυχρό διάλυμα Κιτρικού Τρινατρίου προστέθηκαν 8,49mg $AgNO_3$ οπότε, ο συνολικός όγκος του διαλύματος ρυθμίστηκε στα 45ml. Το διάλυμα $AgNO_3$ αναδεύτηκε για 2 λεπτά σε θερμοκρασία μεταξύ 0 έως 5 °C .



Σχήμα 3.3: Παρασκευή διαλύματος $AgNO_3$

➤ Διάλυμα $NaBH_4$

Εντός ενός λουτρού πάγου που βρισκόταν σε θερμοκρασία μεταξύ 0 έως 5 °C, προστέθηκαν στα 18,92mg $NaBH_4$, τα 10 ml του διαλύματος NaOH. Το διάλυμα που προέκυψε, χρησιμοποιήθηκε εντός 1 ώρας από την παρασκευή του.



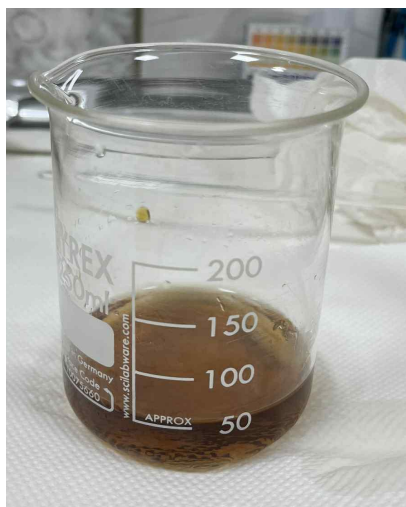
Σχήμα 3.4: Ανάδευση διαλύματος NaOH σε λουτρό πάγου.

3.2.2 Αναγωγή μέσω NaBH_4

Προκειμένου να προκύψει το τελικό διάλυμα με τα νανοσωματίδια αργύρου, πραγματοποιήθηκε αναγωγή του διαλύματος AgNO_3 μέσω του διαλύματος NaBH_4 .

➤ Βήμα 1

Κατά τη διάρκεια ανάδευσης του AgNO_3 και σε θερμοκρασία μεταξύ 0 έως 8 °C, προστέθηκαν σταδιακά σε σταγόνες, 5ml του διαλύματος NaBH_4 . Η διαδικασία διήρκτησε 2-3 λεπτά.

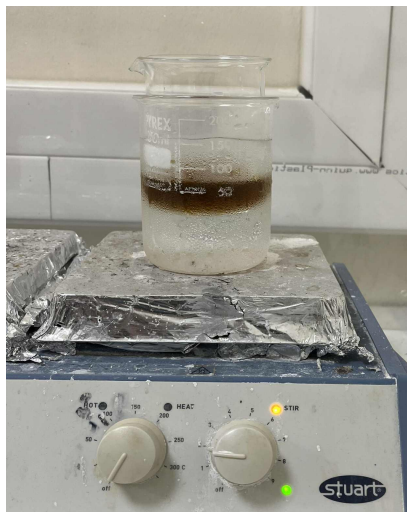


Σχήμα 3.5: Αλλαγή του χρώματος του AgNO_3 κατά τη ρίψη της πρώτης σταγόνας αναγωγικού.

Το χρώμα του διαλύματος μεταβλήθηκε από άχρωμο σε ωχροκίτρινο ήδη από την πρώτη προσθήκη του NaBH_4 , γεγονός που υποδηλώνει την έναρξη σχηματισμού των νανοσωματιδίων αργύρου.

➤ Βήμα 2

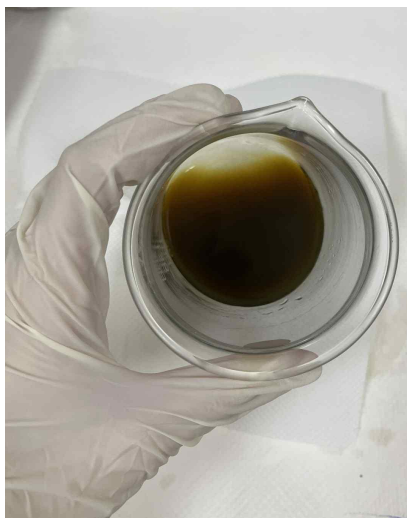
Το διάλυμα που προέκυψε, τοποθετήθηκε στο μαγνητικό αναδευτήρα για 20 λεπτά.. Χρησιμοποιώντας ένα λουτρό πάγου, η θερμοκρασία του διαλύματος διατηρήθηκε σταθερή μεταξύ 0 έως 8 °C.



Σχήμα 3.6: Ανάδευση διαλύματος $AgNO_3$ με αναγωγικό $NaBH_4$ σε λουτρό πάγου

➤ Βήμα 3

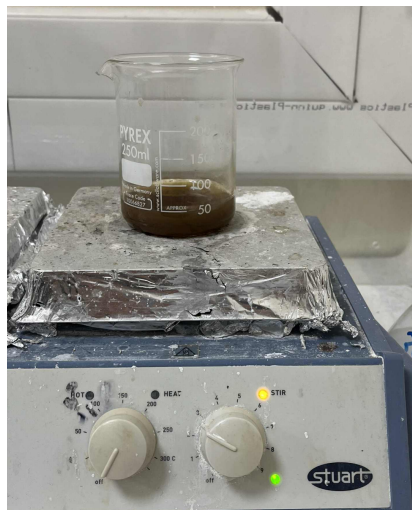
Αφού πέρασαν τα 20 λεπτά, το διάλυμα αφαιρέθηκε από το λουτρό πάγου ώστε να φτάσει σταδιακά τη θερμοκρασία δωματίου, από 20 έως 22 °C .



Σχήμα 3.7: Διάλυμα $AgNO_3$ μετά την ολοκλήρωση της ρίψης αναγωγικού $NaBH_4$ σε λουτρό πάγου

➤ Βήμα 4

Αφού το διάλυμα έφτασε στην θερμοκρασία δωματίου, τοποθετήθηκε ξανά στο μαγνητικό για ανάδευση για 30 έως 90 λεπτά.



Σχήμα 3.8: Ανάδευση διαλύματος $AgNO_3$ με αναγωγικό $NaBH_4$ σε θερμοκρασία δωματίου.

Η επιτυχής σύνθεση νανოსωματιδίων αργύρου επιβεβαιώθηκε αρχικά μέσω οπτικής παρατήρησης του τελικού διαλύματος. Η χαρακτηριστική ιριδίζουσα και μεταλλική όψη των επιφανειακών υποστρωμάτων, αποτελεί ένδειξη επιτυχούς αναγωγής των ιόντων Ag^+ σε στοιχεία Ag^0 .



Σχήμα 3.9: Τελική μορφή διαλύματος νανοςωματιδίων Ag.

Το τελικό κολλοειδές διάλυμα μεταφέρθηκε σε σκούρο φιαλίδιο και διατηρήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία μεταξύ 4-8 °C.



Σχήμα 3.10: Αποθήκευση διαλύματος νανοσωματιδίων Ag.

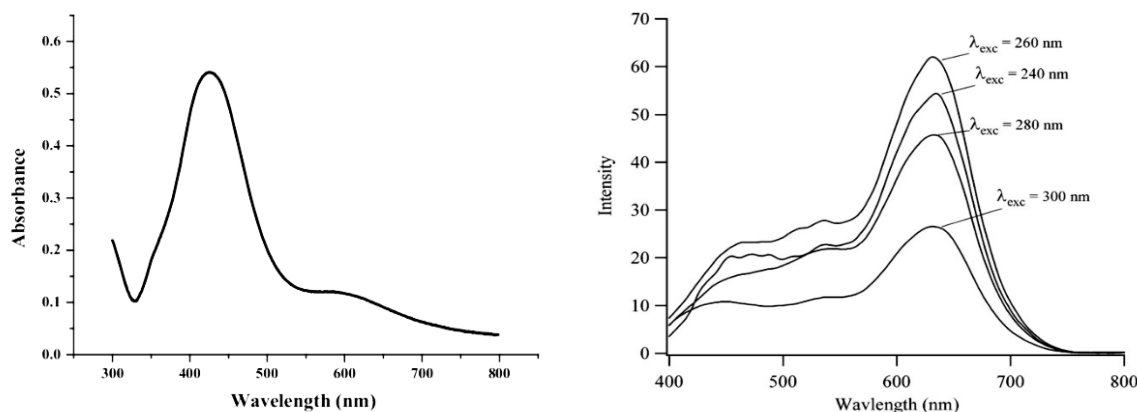
Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των πειραματικών παραμέτρων στην τελική μορφολογία των νανοσωματιδίων αργύρου, η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε συνολικά τέσσερις (4) φορές. Προέκυψαν τέσσερα δείγματα, στα οποία μεταβλήθηκαν οι συνθήκες θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του βήματος 2 και η διάρκεια ανάδευσης κατά το βήμα 4. Στη συγκεκριμένη μέθοδο, η θερμοκρασία μεταβάλλει τον ρυθμό αναγωγής των ιόντων αργύρου σε Ag^0 και κατ' επέκταση το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Επιπλέον, ο χρόνος ανάδευσης επηρεάζει τη σταθερότητα και την ομοιογένεια του κolloειδούς διαλύματος με αποτέλεσμα, η συνεχής και σταθερή ανάδευση, να συμβάλλει στην ομοιόμορφη αναγωγή και σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου.

Πίνακας 3.1: Λίστα Δειγμάτων νανοσωματιδίων Αργύρου

Δείγμα	Θερμοκρασία Ανάδευσης	Διάρκεια Ανάδευσης
Δείγμα 1.1	8 °C	30 λεπτά
Δείγμα 1.2	8 °C	90 λεπτά
Δείγμα 1.3	1 °C	30 λεπτά
Δείγμα 1.4	1 °C	90 λεπτά

3.2.3 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Ag

Για την αξιολόγηση των νανοσωματιδίων που δημιουργήθηκαν πειραματικά, είναι απαραίτητη η θεωρητική μελέτη του φάσματος της απορρόφησης και φθορισμού του αργύρου. Η σύγκριση του αναμενόμενου φάσματος με εκείνο που προέκυψε πειραματικά, προσφέρει πληροφορίες ως προς το αποτέλεσμα, το μέγεθος αλλά και τη κατανομή των νανοσωματιδίων, γεγονός που επιτρέπει την κατάλληλη επιλογή δείγματος.

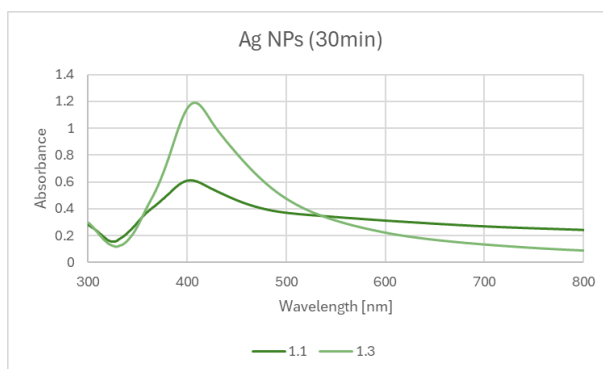


Σχήμα 3.11: Φάσμα απορρόφησης και φάσματα φθορισμού AgNPs για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης [48].

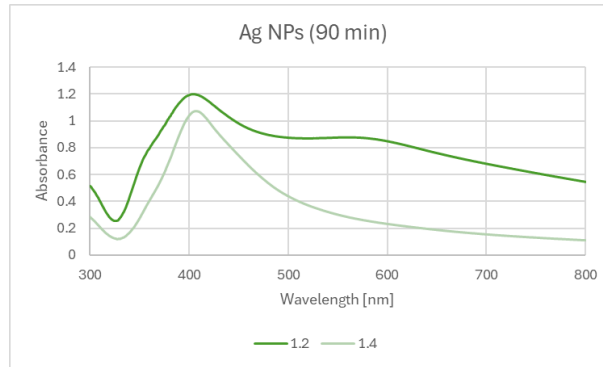
Η κορυφή της απορρόφησης των νανοσωματιδίων, βρίσκεται γύρω από τα 400 nm η οποία αντιστοιχεί στον επιφανειακό πλάσμονικό συντονισμό (LSPR) του αργύρου. Στα φάσματα φθορισμού, οι κορυφές μετατοπίζονται ελαφρώς προς μεγαλύτερα μήκη κύματος όταν αυξάνεται το μήκος κύματος της διέγερσης.

➤ Μέτρηση Απορρόφησης

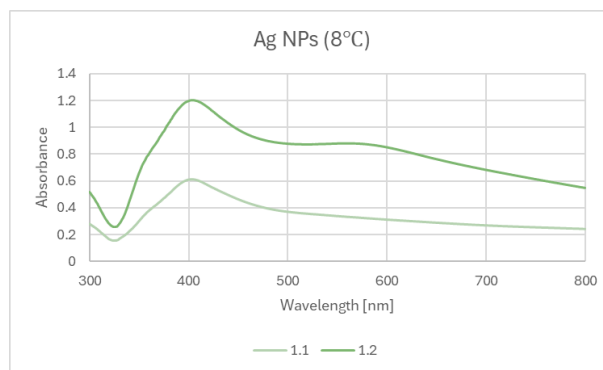
Εξαιτίας της υψηλής τους πυκνότητας, τα αρχικά διαλύματα νανοσωματιδίων αργύρου αραιώθηκαν με διάλυμα NaBH_4 πριν την φασματομετρική τους ανάλυση. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα 1.1, 1.2 αραιώθηκαν σε αναλογία 1:2 ενώ τα διαλύματα 1.3, 1.4 σε αναλογία 1:17. Με δεδομένο ότι το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης καθορίζεται από τις οπτικές και δομικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων, η αραιώση των διαλυμάτων επηρεάζει αποκλειστικά την ένταση απορρόφησης και όχι την θέση της χαρακτηριστικής πλάσμονικής απόκρισης.



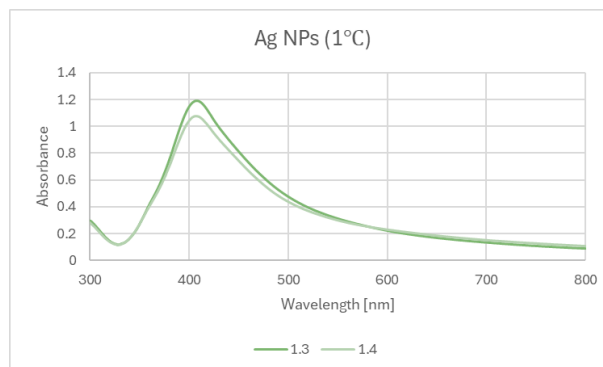
Σχήμα 3.12: Φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό σταθερό χρόνο ανάδευσης 30 λεπτών με θερμοκρασία 8°C και 1°C.



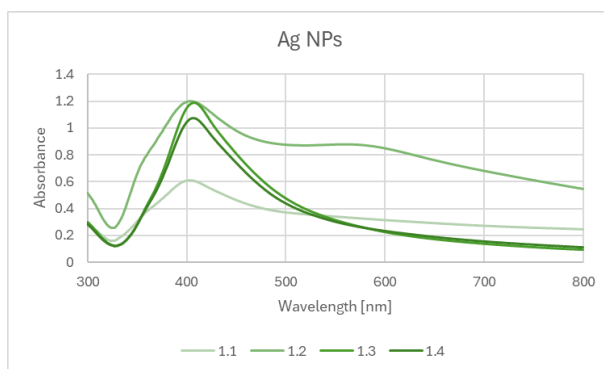
Σχήμα 3.13: Φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό σταθερό χρόνο ανάδευσης 90 λεπτών με θερμοκρασία 8°C και 1°C.



Σχήμα 3.14: Φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό σταθερή θερμοκρασία 8°C με χρόνο ανάδευσης 30 και 90 λεπτά.



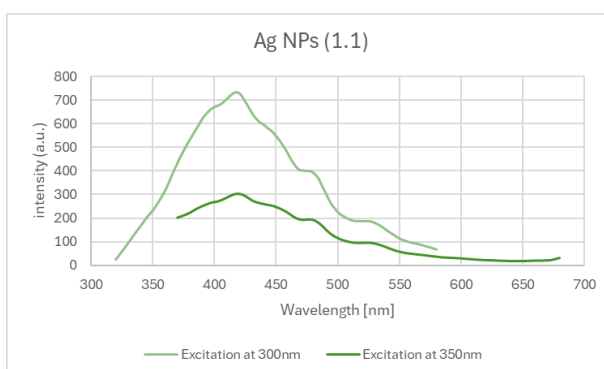
Σχήμα 3.15: Φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν υπό σταθερή θερμοκρασία 1°C με χρόνο ανάδευσης 30 και 90 λεπτά.



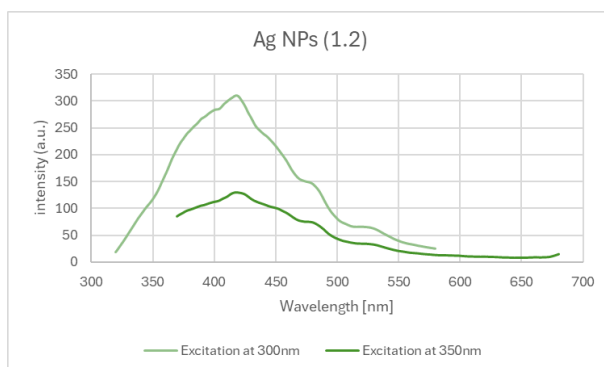
Σχήμα 3.16: Συγκριτικό φάσμα απορρόφησης των τεσσάρων δειγμάτων.

➤ Μέτρηση Φθορισμού

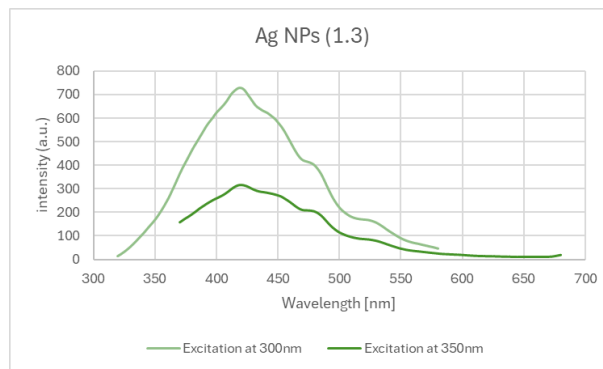
Όπως και στη περίπτωση της απορρόφησης, η μέτρηση φθορισμού των νανοσωματιδίων αργύρου πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες αραιώσης. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα 1.1 και 1.2 αραιώθηκαν σε αναλογία 1:17 ενώ τα δείγματα 2.3, 2.4 υποβλήθηκαν σε παραπάνω αραιώση, σε αναλογία 1:54.



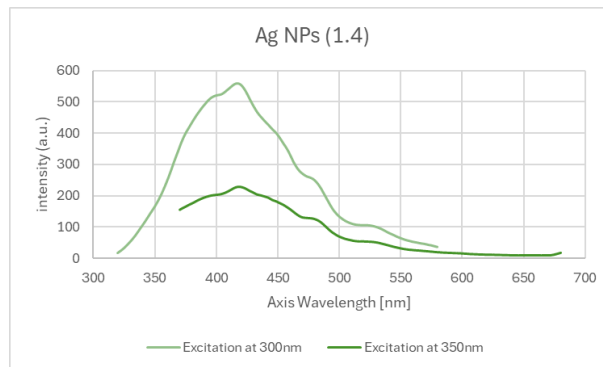
Σχήμα 3.17: Φθορισμός του δείγματος 1.1 στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.



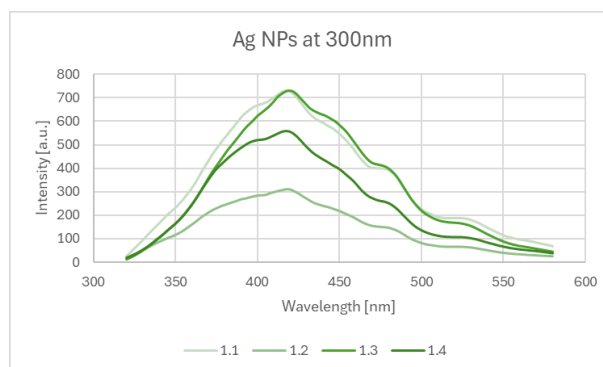
Σχήμα 3.18: Φθορισμός του δείγματος 1.2 στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.



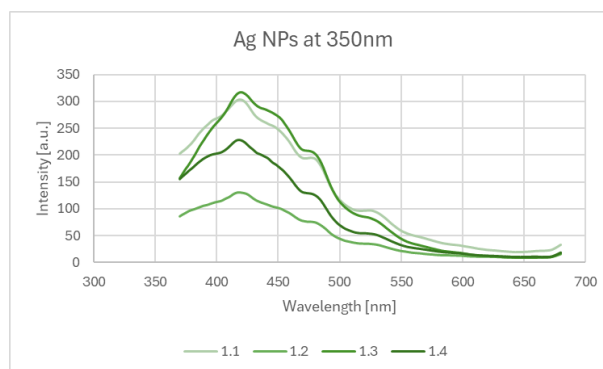
Σχήμα 3.19: Φθορισμός του δείγματος 1.3 στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 3.20: Φθορισμός του δείγματος 1.4 στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 3.21: Συγκριτικό φάσμα φθορισμού των τεσσάρων δειγμάτων με διέγερση στα 300 nm..



Σχήμα 3.22: Συγκριτικό φάσμα φθορισμού των τεσσάρων δειγμάτων με διέγερση στα 350nm.

➤ Σχολιασμός φασμάτων

Τα φάσματα των δειγμάτων επιβεβαιώνουν τον επιτυχή σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου. Αναφορικά με την απορρόφηση, μπορεί εύκολα διακριθεί σε όλα τα δείγματα η χαρακτηριστική κορυφή στα 400 nm η οποία αποδίδεται στον τοπικό επιφανειακό πλάσμονικό συντονισμό (LSPR) του αργύρου. Επιπλέον, το δείγμα 1.2 παρουσιάζει μια δευτερεύουσα κορυφή στην περιοχή των 550 nm γεγονός που υποδηλώνει πιθανό σχηματισμό συσσωματωμάτων εξαιτίας του παρατεταμένου χρόνου ανάδευσης. Τα διαλύματα 2.1, 2.3 και 2.4 δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από την συγκεκριμένη συνθήκη παρουσιάζοντας καθαρές και καλοσχηματισμένες κορυφές απορρόφησης. Παρά το γεγονός ότι τα δείγματα 2.3, 2.4 έχουν υποστεί σημαντικά μεγαλύτερη αραίωση και διαθέτουν περίπου 8,5 φορές χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άργυρο, παρουσιάζουν πιο απότομες και πιο ισχυρές κορυφές απορρόφησης. Η συγκεκριμένη φασματική συμπεριφορά, υποδηλώνει αυξημένη απόδοση στο σχηματισμό νανοσωματιδίων αλλά και μεγαλύτερη ομοιογένεια στο μέγεθος τους.

Αξιοσημείωτο είναι ότι, παρά τη σημαντικά μεγαλύτερη αραίωση των δειγμάτων 2.3 και 2.4 τα οποία περιέχουν περίπου 8,5 φορές μικρότερη συγκέντρωση σε άργυρο τα φάσματα τους παρουσιάζουν εντονότερες και πιο απότομες κορυφές απορρόφησης. Η φασματική αυτή συμπεριφορά υποδηλώνει αυξημένη απόδοση στη σύνθεση των νανοσωματιδίων, μεγαλύτερη ομοιογένεια στο μέγεθός τους, καθώς και μικρότερο διάμετρο σωματιδίων, δεδομένου ότι η κορυφή απορρόφησης παραμένει κοντά στα 400 nm, τιμή που αντιστοιχεί συνήθως σε νανοσωματίδια μικρής διαμέτρου (< 20 nm). Επιπλέον, η απουσία μετατόπισης της κύριας κορυφής απορρόφησης με την πάροδο του χρόνου υποδηλώνει υψηλή σταθερότητα των κolloειδών διαλυμάτων, γεγονός που αποδίδεται στη δράση του κιτρικού τρινατρίου ως σταθεροποιητικού παράγοντα. Η σταθερότητα αυτή ενισχύει τη διατήρηση του μεγέθους και του σχήματος των νανοσωματιδίων, αποτρέποντας τη συσσωμάτωση και διασφαλίζοντας τη διαχρονική οπτική τους ομοιογένεια.

Τα φάσματα φθορισμού των δειγμάτων παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιομορφία σε σχέση με τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης, γεγονός που υποδηλώνει παρόμοια συμπεριφορά εκπομπής των νανοσωματιδίων. Κατά τη διέγερση στα 300 nm, παρατηρείται κύρια κορυφή εκπομπής στην περιοχή 420–440 nm, με την ένταση να είναι εντονότερη στα δείγματα 1.1

και 1.3, τα οποία αντιστοιχούν σε μικρότερο χρόνο ανάδευσης και, συνεπώς, σε μικρότερα και περισσότερο διακριτά νανοσωματίδια.

Με διέγερση στα 350 nm, οι κορυφές εκπομπής μετατοπίζονται ελαφρά προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, ενώ η συνολική ένταση φθορισμού μειώνεται σημαντικά, σε συμφωνία με τη θεωρητική μελέτη του φάσματος εκπομπής που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11. Η παρατηρούμενη μείωση της έντασης μπορεί να αποδοθεί σε μηχανισμούς απόσβεσης (quenching) που οφείλονται σε ενεργειακή μεταφορά μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων ή στην παρουσία επιφανειακών ελαττωμάτων, τα οποία λειτουργούν ως παγίδες διεγερμένων ηλεκτρονίων. Η σχετικά σταθερή θέση της κορυφής εκπομπής, ανεξάρτητα από τη διέγερση, υποδηλώνει ότι το φθορίζον είδος παραμένει ενεργειακά ομοιογενές, ενώ η περιορισμένη μετατόπιση συνδέεται με μικρή κατανομή μεγέθους και υψηλή σταθερότητα της επιφανειακής δομής των νανοσωματιδίων. Παρόμοια φασματική συμπεριφορά έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία για κολλοειδή διαλύματα AgNPs μικρού μεγέθους (<15 nm), όπου η εκπομπή στην περιοχή 420–440 nm αποδίδεται σε ανασυνδυασμό επιφανειακών ηλεκτρονίων και οπών μέσω καταστάσεων κοντά στη στάθμη Fermi του αργύρου [49].

3.3 Αξιολόγηση Ελαιολάδου

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των πλασμονικών νανοσωματιδίων ως προς την αξιολόγηση του ελαιολάδου, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική ανάλυση σε μια σειρά δειγμάτων λαδιού διαφορετικών κατηγοριών. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες δηλαδή την απορρόφηση και τον φθορισμό, σε δυο στάδια: πριν και μετά από την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων αργύρου. Με αυτό τον τρόπο, εξασφαλίστηκε ότι οι μεταβολές του φάσματος του ελαιολάδου οφείλονται αποκλειστικά στην επίδραση πλασμονικών φαινομένων.

3.3.1 Συγκέντρωση και Κατηγοριοποίηση δειγμάτων

Η κατηγοριοποίηση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε με βάση τον τίτλο που αναγράφεται στην ετικέτα της συσκευασίας, σύμφωνα με τα πρότυπα που έχουν θεσπιστεί από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (IOC). Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε πειραματική μελέτη της οξύτητας των δειγμάτων ώστε να διασφαλιστεί η ορθότητα της ταξινόμησης.

Πίνακας 3.2: Λίστα διαθέσιμων δειγμάτων λαδιού

Δείγμα	Αναγραφόμενος Τίτλος	Συνθήκες Φύλαξης, Παρατηρήσεις
Δείγμα 2.1	Πυρηνέλαιο	Πλαστικό δοχείο, εμπορίου
Δείγμα 2.2	Βιολογικό Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	Γυάλινο δοχείο, οικιακής & βιολογικής παραγωγής, μερική αλλοίωση εξαιτίας περιβαλλοντικών παραγόντων
Δείγμα 2.3	Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	Πλαστικό δοχείο, εμπορίου, μερική αλλοίωση εξαιτίας περιβαλλοντικών

		παραγόντων
Δείγμα 2.4	Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	Πλαστικό δοχείο, εμπορίου
Δείγμα 2.5	Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	Ανοξείδωτο δοχείο, εμπορίου

3.3.2 Μέτρηση της Οξύτητας των δειγμάτων

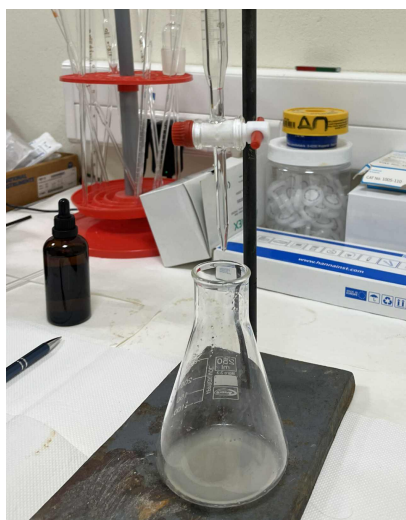
Καθώς οι συνθήκες φύλαξης των δειγμάτων επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα του ελαιολάδου, πραγματοποιήθηκε πειραματικός έλεγχος της οξύτητας. Με αυτό τον τρόπο, επιβεβαιώθηκε ότι τα δείγματα πράγματι διαθέτουν οξύτητα εντός των επιτρεπτών ορίων της κατηγορίας στην οποία ανήκουν. Η μέτρηση της οξύτητας, η οποία εκφράζεται ως ποσοστό ελαϊκού οξέος, προσδιορίστηκε μέσω ογκομετρικής τιτλοδότησης, μέθοδος αποδεκτή για τον ποιοτικό έλεγχο του ελαιολάδου.

Σύμφωνα με τη μέθοδο της ογκομετρικής τιτλοδότησης, τα ελεύθερα οξέα των δειγμάτων ελαιολάδου μπορούν να εξουδετερωθούν σε ένα ισοδύναμο σημείο με χρήση ενός πρότυπου διαλύματος βάσης. Ο προσδιορισμός του σημείου εξουδετέρωσης, πραγματοποιείται μέσω της χρωματικής μεταβολής του διαλύματος εξαιτίας του δείκτη που έχει προστεθεί. Η βασική χημική αντίδραση εξουδετέρωσης:



➤ Βήμα 1

Σε ένα δοχείο, τοποθετήθηκαν 2,5 gr ελαίου μαζί με 10 ml ακετόνης και 10 ml αιθανόλης. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 4 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για περίπου 1 λεπτό. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στη θέση τιτλοδότησης προκειμένου να ακολουθήσει η ογκομέτρηση.



Σχήμα 3.23: Το διάλυμα στη θέση τιτλοδότησης.

➤ Βήμα 2

Ακολούθησε η προσθήκη σε σταγόνες, διαλύματος 0.1M NaOH υπο διαρκή ανάδευση. Η τιτλοδότηση τερματίστηκε την στιγμή που παρατηρήθηκε μεταβολή του χρώματος του ογκομετρούμενου διαλύματος από ωχρό κίτρινο σε ροζ. Η μόνιμη αλλαγή του χρώματος του κάθε διαλύματος καθόρισε το ισοδύναμο σημείο, δηλαδή το σημείο εξουδετέρωσης της οξύτητας του από τη βάση NaOH.



Σχήμα 3.24: Το διάλυμα μετά την εξουδετέρωση του από τη βάση NaOH..

➤ Βήμα 3

Η οξύτητα του κάθε δείγματος προσδιορίζεται από τον όγκο του διαλύματος NaOH που απαιτήθηκε μέχρι την εύρεση του σημείου εξουδετέρωσης.

$$\text{Οξύτητα (\%)} = \frac{m(\text{ελαϊκού})}{m(\text{δείγματος})} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

Αντικαθιστώντας τα δεδομένα του πειράματος στη σχέση 3.2, προκύπτει ο Πίνακας 3.3:

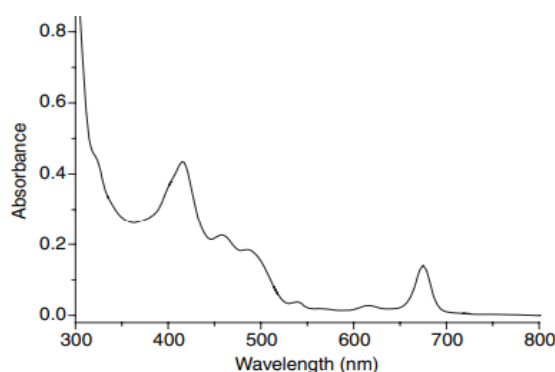
Πίνακας 3.3: Οξύτητα δειγμάτων λαδιού

Δείγμα	Αναγραφόμενος Τίτλος	Οξύτητα (%)
Δείγμα 2.1	Πυρηνέλαιο	0,6 %
Δείγμα 2.2	Βιολογικό Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	0,8 %
Δείγμα 2.3	Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο σε κατάσταση οξείδωσης	9.1 %
Δείγμα 2.4	Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	1.8 %
Δείγμα 2.5	Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	1.5 %

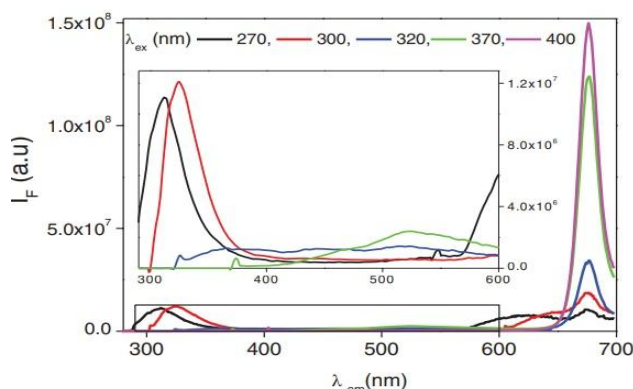
Σύμφωνα με τα όρια που καθορίζονται από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου και την Ευρωπαϊκή νομοθεσία, η μέγιστη επιτρεπτή τιμή οξύτητας για το Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο είναι το 0,8% ενώ για το Παρθένο Ελαιόλαδο ανέρχεται στο 2%. Η αυξημένη οξύτητα στα δείγματα αποτελεί ένδειξη χημικής αλλοίωσης εξαιτίας έκθεσης σε αυξημένη θερμοκρασία, υγρασία ή ακατάλληλων συνθηκών αποθήκευσης. Ειδικότερα, στη περίπτωση του δείγματος 2.3 όπου το ποσοστό της οξύτητας υπερβαίνει το 3%, το δείγμα δεν είναι κατάλληλο προς κατανάλωση (Λαμπάντε) και απαιτείται περαιτέρω ραφινάρισμα προκειμένου να καταστεί βρώσιμο.

3.3.3 Φασματοσκοπική μελέτη ελαιολάδου χωρίς τα νανοσωματίδια Αργύρου

Κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική ανάλυση των δειγμάτων του ελαιολάδου χωρίς τη παρουσία νανοσωματιδίων αργύρου. Προτού εξεταστεί το φάσμα απορρόφησης και φθορισμού του κάθε δείγματος ξεχωριστά, είναι σημαντικό να είναι γνωστό τα αναμενόμενα φάσματα του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου ώστε στη συνέχεια, να χρησιμοποιηθεί ως σημείο αναφοράς για τις πειραματικές μετρήσεις.



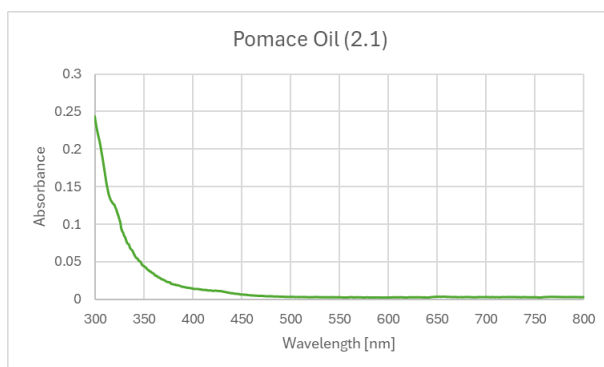
Σχήμα 3.25: Φάσμα απορρόφησης του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου [50].



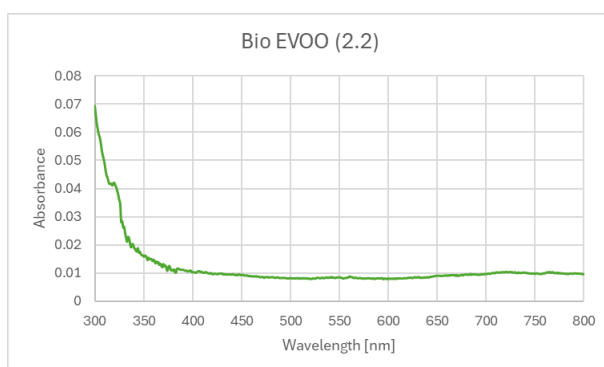
Σχήμα 3.26: Φάσμα φθορισμού του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου [51].

➤ Μέτρηση Απορρόφησης

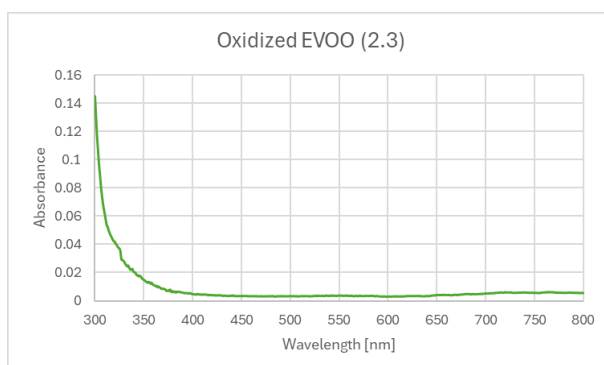
Με στόχο τον προσδιορισμό της κορυφής της καμπύλης απορρόφησης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του φάσματος του κάθε δείγματος με χρήση laser στη περιοχή UV-VIS.



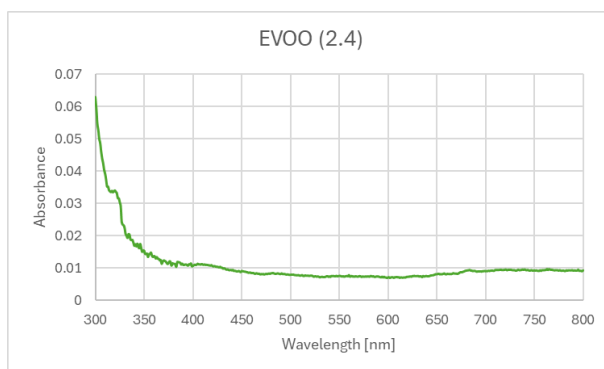
Σχήμα 3.27: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.1



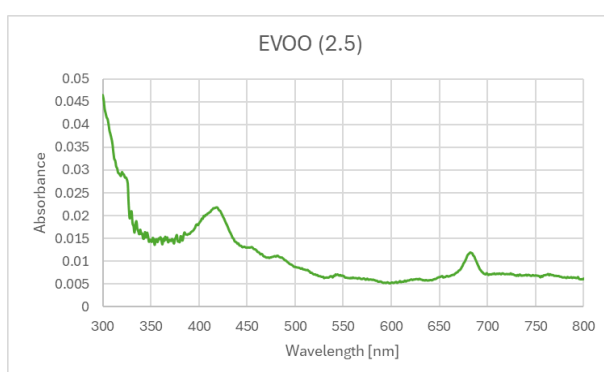
Σχήμα 3.28: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.2



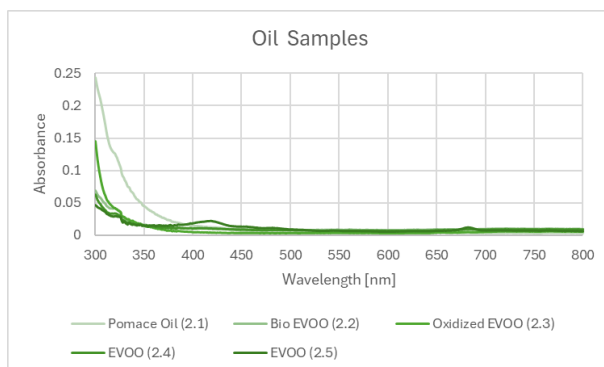
Σχήμα 3.29: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.3



Σχήμα 3.30: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.4



Σχήμα 3.31: Φάσμα απορρόφησης του δείγματος 2.5



Σχήμα 3.32: Συγκριτικά φάσματα απορρόφησης των 5 δειγμάτων.

Η έλλειψη έντονων κορυφών στην πλειονότητα των φασμάτων απορρόφησης των δειγμάτων υποδηλώνει, συνήθως, την παρουσία προσμίξεων στο ελαιόλαδο ή πιθανή οξείδωση, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις οξύτητας. Όπως είναι αναμενόμενο, το φάσμα απορρόφησης του πυρηνελαίου δεν παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές, κάτι που αποδίδεται στο υψηλό επίπεδο ραφινάρισματος (επεξεργασίας) που υφίσταται προκειμένου να προκύψει το τελικό προϊόν. Στην περιοχή γύρω από τα 330 nm, παρατηρούνται μικρές κορυφές στα δείγματα 2.2, 2.3 και 2.4, οι οποίες αποδίδονται στην παρουσία τοκοφερολίων (βιταμίνης E). Το δείγμα 2.5 παρουσιάζει δύο επιπλέον κορυφές,

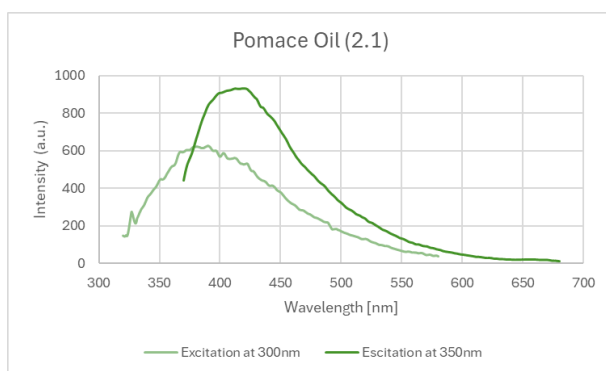
στην περιοχή μεταξύ 400–450 nm και 650–700 nm. Η εμφάνισή τους σχετίζεται με την παρουσία καροτενοειδών και χλωροφυλλών, ενώσεις υπεύθυνες για το κίτρινο-χρυσό και πράσινο χρώμα του ελαιολάδου αντίστοιχα. Η φασματοσκοπική αυτή συμπεριφορά είναι σύμφωνη με τα χαρακτηριστικά απορρόφησης των φυσικών συστατικών του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου, ενώ μπορεί να αποτελέσει αξιόπιστη ένδειξη της αυθεντικότητας και του βαθμού επεξεργασίας του δείγματος [52].

➤ Μέτρηση Φθορισμού

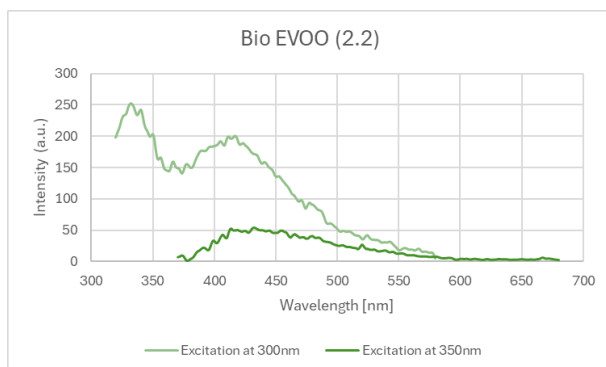
Η μέτρηση του φθορισμού των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές συνθήκες διέγερσης, στα 300 nm και 350 nm, με σκοπό τη διερεύνηση των επιμέρους φθορίζουσών ομάδων που απαντώνται στα δείγματα. Η επιλογή των δύο μηκών κύματος δεν είναι τυχαία, καθώς το μήκος κύματος διέγερσης καθορίζει ποια χημικά συστατικά ή ομάδες διεγείρονται και, κατά συνέπεια, το φάσμα εκπομπής που παρατηρείται.

Κατά τη διέγερση στα 300 nm, διεγείρονται κυρίως αρωματικές και φαινολικές ενώσεις, όπως τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη και συναφή προϊόντα οξείδωσης των πολυφαινολών. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν φθορισμό στην περιοχή των 400–450 nm, τιμή που συμφωνεί με αντίστοιχες αναφορές στη βιβλιογραφία για οξειδωμένα προϊόντα και συζυγή συστήματα διπλών δεσμών στο ελαιολάδο.

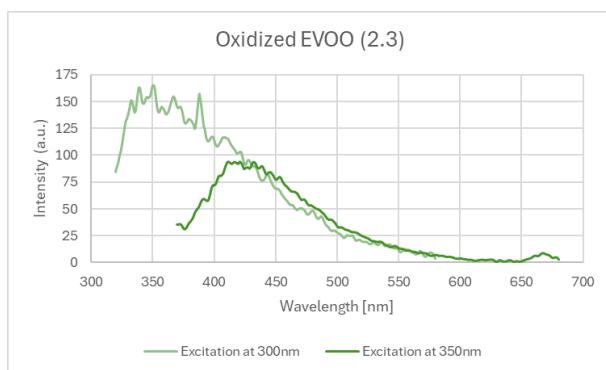
Αντίθετα, κατά τη διέγερση στα 350 nm, ενεργοποιούνται κυρίως οι τοκοφερόλες (βιταμίνη E) και άλλες λιποδιαλυτές φθορίζουσες ενώσεις, οι οποίες οδηγούν σε χαρακτηριστική εκπομπή στην περιοχή των 470–520 nm. Η μετατόπιση της εκπομπής προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shift) υποδεικνύει τη συμμετοχή ενώσεων με χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, όπως είναι οι τοκοφερόλες και τα παράγωγά τους. Η σύγκριση των δύο φασμάτων παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη χημική σύσταση και τον βαθμό οξείδωσης των δειγμάτων, καθώς η σχετική ένταση και θέση των κορυφών φθορισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φασματοσκοπικός δείκτης φρεσκότητας και ποιότητας του ελαιολάδου. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης, ενισχύοντας τη συσχέτιση μεταξύ των φθορίζουσών ενώσεων και των φυσικών αντιοξειδωτικών συστατικών του ελαιολάδου [53].



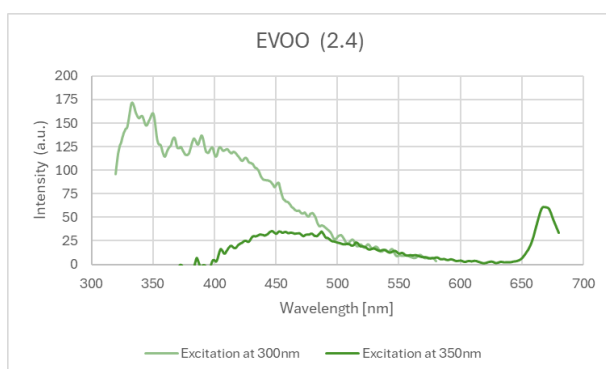
Σχήμα 3.33: Φθορισμός πυρηνέλαιου (2.1) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.



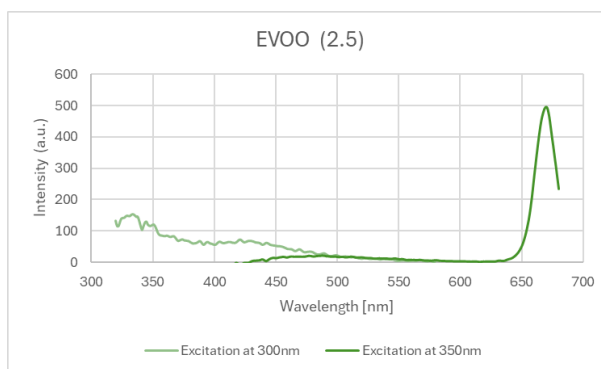
Σχήμα 3.34: Φθορισμός βιολογικού Εξαιρετικού Παρθένου Ελαιολάδου (2.2) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.



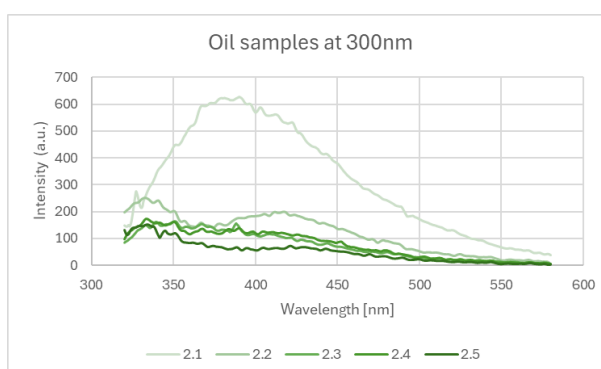
Σχήμα 3.35: Φθορισμός οξειδωμένου Εξαιρετικού Παρθένου Ελαιολάδου (2.3) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.



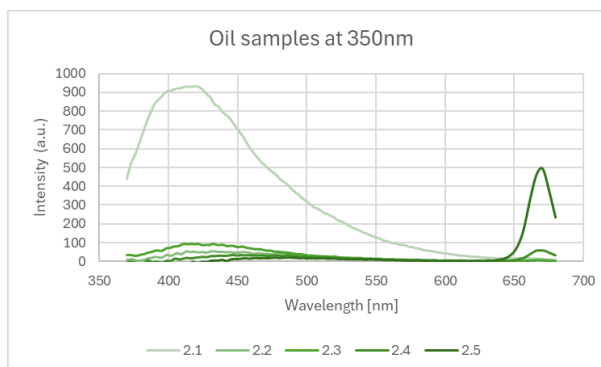
Σχήμα 3.36: Φθορισμός Εξαιρετικού Παρθένου Ελαιολάδου (2.4) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 3.37: Φθορισμός Εξαιρετικού Παρθένου Ελαιολάδου (2.5) στα 300 nm και 350 nm αντίστοιχα.



Σχήμα 3.38: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού των πέντε δειγμάτων με διέγερση στα 300 nm.



Σχήμα 3.39: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού των πέντε δειγμάτων με διέγερση στα 350 nm.

Κατά τη διέγερση στα 300 nm, παρατηρείται εκπομπή στην περιοχή μεταξύ 330 και 500 nm. Το φάσμα φθορισμού όλων των δειγμάτων παρουσιάζει μια πρώτη κορυφή γύρω στα 330–350 nm, η οποία αποδίδεται στην παρουσία τοκοφερολών (βιταμίνης E, κυρίως α-τοκοφερόλης). Επιπλέον, στα δείγματα 2.2 και 2.5 εμφανίζεται μια δεύτερη χαρακτηριστική κορυφή στην περιοχή 400–450 nm, που υποδηλώνει φθορίζουσα συμπεριφορά λόγω φαινολικών ενώσεων, όπως η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη, οι οποίες είναι γνωστές για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες. Στην περίπτωση της διέγερσης στα 350

nm, παρατηρείται ισχυρή εκπομπή όλων των δειγμάτων στην περιοχή 400–450 nm, η οποία αποδίδεται στην παρουσία καροτενοειδών ενώσεων, όπως η λουτεΐνη και το β-καροτένιο. Παράλληλα, στα δείγματα 2.4 και 2.5 διακρίνεται μια δευτερεύουσα κορυφή μεταξύ 680 και 730 nm, που αντιστοιχεί σε φθορισμό λόγω της παρουσίας χλωροφύλλης, χρωστικής υπεύθυνης για το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα του ελαιολάδου.

3.3.4 Αξιολόγηση Ελαιολάδου με τα νανοσωματίδια αργύρου

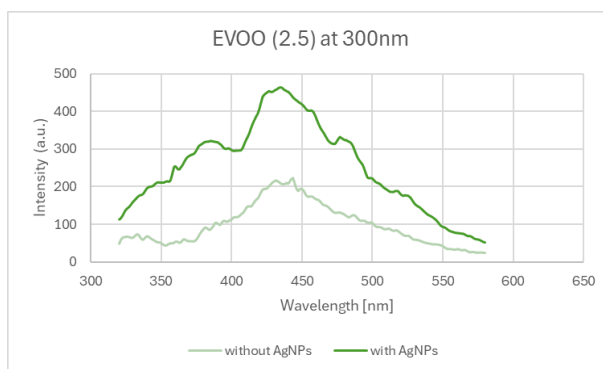
Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των νανοσωματιδίων αργύρου στο φάσμα απορρόφησης και φθορισμού του ελαιολάδου, κρίθηκε απαραίτητη η επιλογή των καταλληλότερων δειγμάτων νανοσωματιδίων και ελαίου.

Αρχικά, από τα 4 δείγματα νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, επιλέχθηκε εκείνο που παρουσίασε το εντονότερο και καθαρότερο φάσμα απορρόφησης και φθορισμού, δηλαδή το δείγμα 1.3. Αντίστοιχα, από τα διαθέσιμα δείγματα ελαιολάδου, επιλέχθηκε το δείγμα 2.5. Παρά το γεγονός ότι η οξύτητα του δείγματος είναι αυξημένη, η επιλογή βασίστηκε τόσο στην ένταση όσο και στη σαφήνεια των κορυφών των φαινολικών ενώσεων, της βιταμίνης E και των χρωστικών. Με αυτό τον τρόπο, είναι δυνατή η αξιόπιστη και άμεση παρακολούθηση τυχόν μεταβολών στο φάσμα μετά την προσθήκη των νανοσωματιδίων.

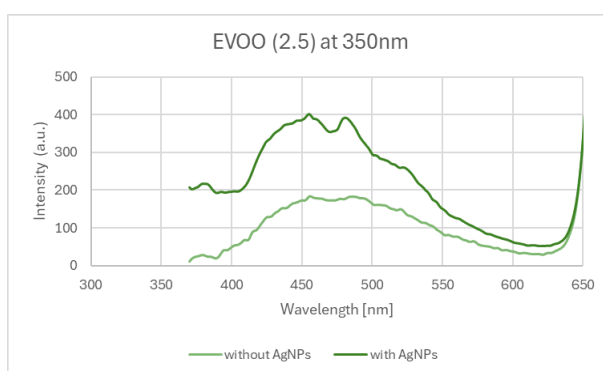
➤ Μέτρηση Φθορισμού

Για τη μέτρηση του φθορισμού και τη μελέτη πλασμονικών φαινομένων στο ελαιόλαδο, πραγματοποιήθηκε αραιώση του δείγματος 2.5 σε αναλογία 1:10 (v/v) με εξάνιο. Η αραιώση κρίθηκε απαραίτητη προκειμένου να μειωθεί η απορρόφηση και η σκέδαση φωτός του δείγματος, διευκολύνοντας την καταγραφή του φάσματος εκπομπής με υψηλότερη ευκρίνεια. Η επιλογή του εξανίου ως διαλύτη έγινε λόγω της μη πολικής φύσης του, η οποία εξασφαλίζει καλή διαλυτότητα των λιποδιαλυτών συστατικών του ελαιολάδου και ελαχιστοποιεί φαινόμενα αυτοαπορρόφησης.

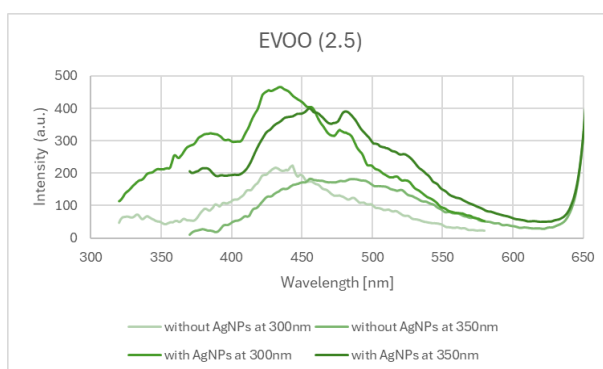
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο στάδια, στο πρώτο στάδιο, καταγράφηκε το φάσμα φθορισμού του αραιωμένου δείγματος χωρίς την παρουσία νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs), ώστε να ληφθεί το αναφοράς φάσμα του φυσικού ελαιολάδου. Στο δεύτερο στάδιο, στο ίδιο διάλυμα προστέθηκαν 60 μL από το διάλυμα 1.3 των AgNPs, με σκοπό τη διερεύνηση των μεταβολών στο φάσμα εκπομπής που προκύπτουν από την πλασμονική αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων και των φθορίζουσών οργανικών ενώσεων του ελαιολάδου. Η σύγκριση των δύο φασμάτων επιτρέπει την αξιολόγηση του βαθμού ενίσχυσης (fluorescence enhancement) ή απόσβεσης (quenching) του φθορισμού, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες για τη συζυγία των ηλεκτρονικών καταστάσεων του αργύρου με τις φθορίζουσες χημικές ομάδες του ελαιολάδου.



Σχήμα 3.40: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού του δείγματος 2.5 πριν και μετά την προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου, με διέγερση στα 300 nm.



Σχήμα 3.41: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού του δείγματος 2.5 πριν και μετά την προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου, με διέγερση στα 300 nm.



Σχήμα 3.42: Συγκριτικά φάσματα φθορισμού του δείγματος 2.5 πριν και μετά την προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου, με διέγερση στα 300 και 350 nm.

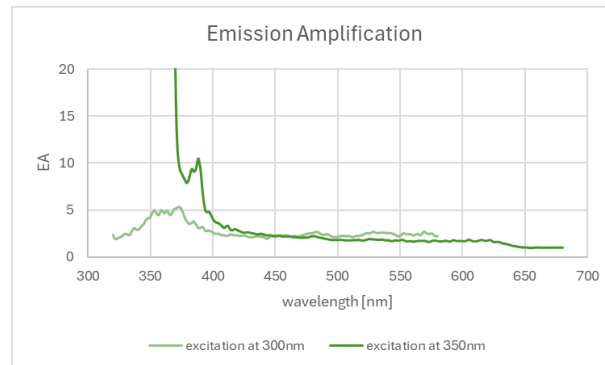
Η προσθήκη των νανοσωματιδίων αργύρου στο ελαιόλαδο, προκάλεσε αύξηση της έντασης του φθορισμού σε όλο το φάσμα του δείγματος. Εκτός από τη συνολική ενίσχυση της έντασης φθορισμού, παρατηρείται επίσης η εμφάνιση δύο νέων κορυφών στα 380 nm και 480 nm, γεγονός που αποδίδεται στην πλασμονική σύζευξη των νανοσωματιδίων αργύρου με τα μόρια του ελαιολάδου, η οποία δημιουργεί νέες φθορίζουσες διεγέρσεις στο σύστημα. Η

ενίσχυση της έντασης για κάθε σημείο του φάσματος φθορισμού περιγράφεται από την σχέση 3.3, ή αλλιώς συντελεστή ενίσχυσης [54].

$$\text{Emission Amplification} = \frac{Intensity_2}{Intensity_1} \quad (3.3)$$

$Intensity_1$: Η ένταση του φθορισμού του δείγματος 2.5 χωρίς τα AgNPs

$Intensity_2$: Η ένταση του φθορισμού του δείγματος 2.5 με τα AgNPs



Σχήμα 3.43: Βαθμός ενίσχυσης φθορισμού στα 300 nm και 350 nm μετά τη προσθήκη AgNPs..

Κεφάλαιο 4: Σχολιασμός Πειραματικών Αποτελεσμάτων

4.1 Σύνθεση Νανოსωματιδίων Αργύρου

Η χρήση της μεθόδου coprecipitation οδήγησε στην επιτυχή σύνθεση νανოსωματιδίων, τα οποία παρουσίασαν χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στα 407 nm, επιβεβαιώνοντας τον σχηματισμό πλασμονικών νανοδομών. Η αναγωγή με βοροϋδρίδιο του νατρίου, αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική καθώς όλα τα δείγματα παρουσίασαν τις αναμενόμενες κορυφές, ωστόσο, ο συνδυασμός των πειραματικών παραμέτρων διαφοροποίησε τα τέσσερα δείγματα μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, τα νανοςωματίδια αργύρου που παρήχθησαν υπο υψηλότερη θερμοκρασία, παρουσίασαν χαμηλότερη απορρόφηση, συσχετίζοντας τη συνθήκη με δείγματα μειωμένης ποιότητας και ένδειξη πιθανής δημιουργίας συσσωματώσεων. Ο αυξημένος χρόνος ανάδευσης φαίνεται να είχε θετική επίδραση μόνο υπό την συνθήκη υψηλότερης θερμοκρασίας, σταθεροποιώντας περισσότερο το κolloειδές διάλυμα. Αντίθετα, στη περίπτωση της χαμηλότερης θερμοκρασίας, τα φάσματα παρέμειναν σχεδόν αμετάβλητα στον χρόνο γεγονός που υποδηλώνει σταθερότητα στο ρυθμό σύνθεσης των νανοςωματιδίων υπο αυτές τις συνθήκες.

Συνολικά, η διαδικασία coprecipitation παρήγαγε επιτυχώς νανοςωματίδια αργύρου τα οποία όμως διέθεταν ποικιλία ως προς το μέγεθος και τη μορφολογία, γεγονός που συνδέεται με τη δυναμική φύση της μεθόδου και τη σημασία της ακριβούς ρύθμισης των πειραματικών συνθηκών.

4.2 Πλασμονική Ενίσχυση Φθορισμού (PEF)

Η μελέτη του φθορισμού του τελικού διαλύματος ελαιολάδου-AgNPs με διέγερση στα 300 nm και 350 nm, έδειξε σαφή ενίσχυση της έντασης σε όλο το φάσμα εντός του UV-Vis, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη πλασμονικής ενίσχυσης του φθορισμού (PEF). Η αύξηση στην ένταση του φθορισμού αποδίδεται στη σύζευξη των φθορίζουσών χημικών ενώσεων του ελαιολάδου με τα νανοςωματίδια αργύρου και είναι αποτέλεσμα της συμβολής τριών βασικών φαινομένων.

Το πρώτο και βασικότερο φαινόμενο, αφορά τον **Τοπικό Επιφανειακό Πλασμονικό Συντονισμό (LSPR)** που εκδηλώνεται όταν το μήκος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας βρίσκεται κοντά στη συχνότητα του LSPR ή σε κάποια δευτερεύουσα μετάπτωση των νανοςωματιδίων αργύρου (AgNPs). Στη περίπτωση αυτή, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ταλαντώνονται συλλογικά, δημιουργώντας ισχυρά τοπικά ηλεκτρομαγνητικά πεδία, που ονομάζονται hotspots. Τα τοπικά πεδία, αυξάνουν σημαντικά την πιθανότητα απορρόφησης φωτονίων από τα μόρια του φθορίζοντος δείγματος, με αποτέλεσμα να προκαλείται ενισχυμένη διέγερση και τελικά αύξηση στην εκπομπή φθορισμού. Επιπλέον, η απόσταση μεταξύ των νανοςωματιδίων και των φθορίζοντων μορίων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη φύση και το μέγεθος της ενίσχυσης. Σε πολύ μικρές αποστάσεις, η αλληλεπίδραση με οδηγεί σε μερική απόσβεση (quenching) της εκπομπής, ενώ σε ενδιάμεσες αποστάσεις (5 έως 20 nm) επιτυγχάνεται η μέγιστη πλασμονική ενίσχυση του φθορισμού, λόγω της βέλτιστης σύζευξης μεταξύ του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του νανοςωματιδίου και των φθορίζοντων μορίων. Στη περίπτωση του αργύρου, παρουσιάζεται κορυφή απορρόφησης στα 407 nm,

ωστόσο, η ποικιλία στη μορφολογία και στο μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων υποδηλώνει την παρουσία διακριτών συχνοτήτων συντονισμού. Η διαφοροποίηση αυτή, οδηγεί στην εμφάνιση πολλαπλών κορυφών LSPR γεγονός που δικαιολογεί την ευρύτερη φασματική περιοχή ενίσχυσης του φθορισμού.

Η **σκέδαση του φωτός** από τα νανοσωματίδια αργύρου, αποτελεί έναν επιπλέον παράγοντα που επηρεάζει την εκπομπή φθορισμού στο σύστημα. Το μέγεθος και η μορφολογία των νανοσωματιδίων, καθορίζει τον βαθμό και τη φύση της σκέδασης, ρυθμίζοντας την ένταση του τοπικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου γύρω από τα σωματίδια. Νανοσωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους ή με ανώμαλη μορφολογία, παρουσιάζουν εντονότερη σκέδαση, η οποία αυξάνει τη διάχυση της ακτινοβολίας μέσα στο δείγμα και συμβάλλει στην ενίσχυση της εκπομπής φθορισμού. Παράλληλα, η πολλαπλή σκέδαση από νανοσωματίδια διαφορετικών μεγεθών οδηγεί σε πιο ομοιόμορφη ενίσχυση του φθορισμού στην ευρύτερη φασματική περιοχή.

Τέλος, το **Φαινόμενο Purcell**, μπορεί υπό ορισμένες συνθήκες, να συμβάλει στην αύξηση της έντασης του φθορισμού στο διάλυμα Ελαιολάδου-AgNPs. Το φαινόμενο αυτό, οφείλεται στην αλλαγή του ηλεκτρομαγνητικού περιβάλλοντος ενός διαλύματος που βρίσκεται υπο διέγερση, όταν τα φθορίζοντα μόρια βρίσκονται σε μικρή απόσταση από μεταλλικά νανοσωματίδια. Στη περίπτωση αυτή, η τοπική πυκνότητα οπτικών καταστάσεων (LDOS) ή αλλιώς ο αριθμός των διαθέσιμων τρόπων με τους οποίους μπορεί να εκπέμπει φωτόνια ένα διεγερμένο μόριο, αυξάνεται σημαντικά. Έτσι, η διαδικασία της αποδιέγερσης των μορίων επιταχύνεται, με αποτέλεσμα να ενισχύεται και η ένταση της εκπομπής φωτονίων. Στο σύστημα ελαιολάδου-AgNPs, η παρουσία των μεταλλικών νανοσωματιδίων επιδρά καταλυτικά στον ρυθμό αποδιέγερσης, με αποτέλεσμα τα διεγερμένα φωτόνια να εκπέμπουν με αυξημένο ρυθμό. Μια τέτοια ενίσχυση στη συχνότητα και την ένταση εκπομπής, συνεπάγεται ενίσχυση της συνολικής φωτεινότητας και της έντασης του φθορισμού του διαλύματος [55-61].

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

5.1 Εφαρμογές και Προοπτικές στη Μελέτη του Ελαιολάδου

Η παρούσα μελέτη ανέδειξε ορισμένα κενά και ασυνέπειες στον χαρακτηρισμό εμπορικών ελαιολάδων, γεγονός που εγείρει ερωτήματα σχετικά με τον βαθμό τήρησης και εφαρμογής των επίσημων κανονισμών ποιότητας, όπως ορίζονται από τον Διεθνή Οργανισμό Ελαιολάδου (IOC) και τον Κανονισμό (ΕΕ) 2568/91. Παρά το γεγονός ότι ορισμένα δείγματα έφεραν την ένδειξη του Εξαιρετικού Παρθένου Ελαιολάδου, οι πειραματικές μετρήσεις ανέδειξαν αυξημένες τιμές οξύτητας, καθιστώντας μη ορθό τον χαρακτηρισμό τους σύμφωνα με τα προβλεπόμενα πρότυπα ποιότητας. Μέσα από τη φασματική μελέτη παρατηρήθηκε, σε ορισμένα δείγματα, η απουσία αναμενόμενων χαρακτηριστικών κορυφών, γεγονός που υποδηλώνει έλλειψη βασικών ενώσεων, όπως καροτενοειδή, χλωροφύλλες και φαινολικές ενώσεις. Η αλλοίωση στη χημική σύσταση ελαιολάδου μπορεί επίσης να προέρχεται και από ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης, μεταφοράς ή ακόμα και διάθεσης στο εμπόριο.

Η αυστηροποίηση των διαδικασιών ελέγχου της ποιότητας των εμπορικών ελαιολάδων τόσο σε οργανοληπτικό όσο και σε φυσικοχημικό και φασματοσκοπικό επίπεδο κρίνεται απαραίτητη για την αξιόπιστη πιστοποίηση τους. Παράλληλα, προκειμένου να διασφαλιστεί η ποιότητα του ελαιολάδου, προτείνεται η βελτιστοποίηση των συνθηκών αποθήκευσης, μεταφοράς και συντήρησης. Συνίσταται λοιπόν η αποφυγή πλαστικών δοχείων και η διάθεση του προϊόντος αποκλειστικά σε δοχεία ανοξείδωτα ή από σκούρο γυαλί.

5.2 Αξιοποίηση Πλασμονικών Φαινομένων στη Φασματοσκοπία

Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων αργύρου στα δείγματα ελαιολάδου προκάλεσε αύξηση της έντασης του φθορισμού, γεγονός που αποδίδεται στην εμφάνιση πλασμονικών φαινομένων. Η αλληλεπίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας με τα νανοσωματίδια αργύρου, προκαλεί συλλογικές ταλαντώσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων που βρίσκονται ανάμεσα στα φθορίζοντα μόρια του ελαιολάδου. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως τοπικός επιφανειακός πλασμονικός συντονισμός (LSPR), οδηγεί σε ενίσχυση της απορρόφησης και της εκπομπής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα το μετρούμενο φάσμα να παρουσιάζει αυξημένη ένταση.

Τα πλασμονικά φαινόμενα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, καθώς μπορούν να αξιοποιηθούν για την βελτίωση της ακρίβειας των φασματοσκοπικών τεχνικών. Ο βαθμός της ενίσχυσης του φάσματος φθορισμού, έχει εξάρτηση από τα χαρακτηριστικά των ίδιων των νανοσωματιδίων, με το μέγεθος, τη μορφολογία και τη πυκνότητα, να διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο. Ρυθμίζοντας με αποδοτικότερο τρόπο τις παραπάνω παραμέτρους, θα μπορούσε να επιτευχθεί μεγαλύτερη ομοιογένεια στη σύνθεση νανοσωματιδίων, γεγονός που θα οδηγούσε σε εντονότερα πλασμονικά φαινόμενα. Σε αυτή τη περίπτωση, θα ήταν δυνατή η επίτευξη πιο ελεγχόμενης και στοχευμένης πλασμονικής ενίσχυσης, περιορίζοντας την αλληλεπίδραση σε συγκεκριμένες περιοχές του φάσματος. Παράλληλα, η περαιτέρω διερεύνηση της πλασμονικής συμπεριφοράς μετάλλων, όπως ο χρυσός (Au) ή ο χαλκός (Cu), θα μπορούσε

να προσφέρει πρόσθετες πληροφορίες και να συμβάλλει στη διερεύνηση των δυνατοτήτων αξιοποίησης.

Συνολικά, τα αποτελέσματα της μελέτης επιβεβαιώνουν το ισχυρό δυναμικό των πλασματικών φαινομένων στη φασματοσκοπία και αναδεικνύουν προοπτικές βελτιστοποίησης της σύνθεσης αλλά και της ενίσχυσης των φασμάτων φθορισμού και απορρόφησης.

Βιβλιογραφία

- [1] LA ANTIGÜEDAD, D. E. L. U. S. O. D. E. "El aceite de oliva en España: una breve historia." *El aceite de oliva y la dieta mediterránea*: 7.
- [2] LeWine, H. E. (2024, July 22). Is extra-virgin olive oil extra healthy? Harvard Health Publishing.
- [3] Teli, Anita. "The Best Oils for Cooking." *Journal of the Scientific Society* 50.1 (2023): 134-135.
- [4] López-Miranda, José, et al. "Olive oil and health: summary of the II international conference on olive oil and health consensus report, Jaén and Córdoba (Spain) 2008." *Nutrition, metabolism and cardiovascular diseases* 20.4 (2010): 284-294.
- [5] European Commission, Directorate-General for Agriculture and Rural Development. (n.d.). Ελαιόλαδο – Επισκόπηση της παραγωγής και εμπορίας ελαιολάδου στην ΕΕ.
- [6] European Commission. (n.d.). Olive oil production. Agridata. Retrieved October 19, 2025, from
- [7] Pienkowski, Mike, and Guy Beaufoy. "The environmental impact of olive oil production in the European Union: practical options for improving the environmental impact." *European Forum on Nature Conservation and Pastoralism*. 2002.
- [8] Rhizopoulou, Sophia. "Symbolic plant (s) of the Olympic Games." *Journal of experimental botany* 55.403 (2004): 1601-1606.
- [9] Αρχαιολογικό Μουσείο Μεσαράς. (n.d.). Το μουσείο.
- [10] International Olive Council
- [11] Kostelenos, G. and Kiritsakis, A. (2017). Olive Tree History and Evolution. In *Olives and Olive Oil as Functional Foods* (eds F. Shahidi and A. Kiritsakis).
- [12] ABEA. (n.d.). Η ελιά ανά τους αιώνες. Retrieved October 19, 2025, from <https://www.abea.gr/history-of-olive-in-crete/>
- [13] Vossen, Paul. "Olive oil: history, production, and characteristics of the world's classic oils." *HortScience* 42.5 (2007): 1093-1100.

- [14] Kapellakis, I. E., Tsagarakis, K. P., & Crowther, J. C. (2008). Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7, 1-26.
- [15] Bartolini, G., & Petrucci, R. (2002). Classification, origin, diffusion and history of the olive. *Food & Agriculture Org.*
- [16] Aparicio, R., & Harwood, J. (2013). *Handbook of olive oil* (pp. 431-478). Boston, MA, USA:: Springer.
- [17] International Olive Council. (2021). COI/T.15/NC No 3/Rev. 16 – Trade standard applying to olive oils and olive pomace oils. International Olive Council.
- [18] International Olive Council. (2019). COI/T.20/Doc. No 19/Rev. 5 – Spectrophotometric investigation in the ultraviolet. International Olive Council
- [19] Tuck, K. L., & Hayball, P. J. (2002). Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. *The Journal of nutritional biochemistry*, 13(11), 636-644.
- [20] Pai, A. R., & Nair, B. (2015). Synthesis and characterization of a binary oxide ZrO₂-TiO₂ and its application in chlorophyll dye-sensitized solar cell with reduced graphene oxide as counter electrodes. *Bulletin of Materials Science*, 38(5), 1129-1133.
- [21] Jeyakodi, S., Krishnakumar, A., & Chellappan, D. K. (2018). Beta carotene-therapeutic potential and strategies to enhance its bioavailability. *Nutrition & Food Science International Journal*, 7(4).
- [22] International Olive Council. (2024). COI/T.20/Doc. No 15/Rev. 11 – Sensory analysis of olive oil: Method for the organoleptic assessment of virgin olive oil. International Olive Council.
- [23] Μπαρμποπούλου, Ε., Κάτσαρης, Π., & Κουζούμη, Ε. (2021). Οργανοληπτική αξιολόγηση παρθένων ελαιολάδων. Εργαστήρια Ελαιολάδου Χανίων, Καλαμάτας και Μυτιλήνης, Ινστιτούτο Ελιάς, Υποτροπικών Φυτών και Αμπέλου.
- [24] International Olive Council. (2017). Determination of free fatty acids, cold method (COI/T.20/Doc. No 34/Rev. 1).
- [25] Καγιάρας, Ν. (2019). Υπολογισμός της οξύτητας ελαιολάδου με ογκομέτρηση. Ε.Κ.Φ.Ε. Ν. Ευρυτανίας.
- [26] Bv, D. C., & Hydraulics, D. (2000). Absorption spectroscopy. *Methods in Enzymology*vol, 5002011.

- [27] International Olive Council. (2019). Determination of the composition and content of sterols by capillary-column gas chromatography.(COI/T.20/Doc. No 19/Rev. 5).
- [28] Gyftokostas, N., Nanou, E., Stefan, D., Kokkinos, V., Bouras, C., & Couris, S. (2021). Classification of Greek olive oils from different regions by machine learning-aided laser-induced breakdown spectroscopy and absorption spectroscopy. *Molecules*, 26(5), 1241.
- [29] Sikorska, E., Khmelinskii, I., & Sikorski, M. (2014). Vibrational and electronic spectroscopy and chemometrics in analysis of edible oils. *Methods in Food Analysis*; Cruz, RMS, Khmelinskii, I., Vieira, M., Eds, 201-234.
- [30] National Nanotechnology Coordination Office. (n.d.). About Nanotechnology. National Nanotechnology Initiative.
- [31] Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2019). The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules* (Basel, Switzerland), 25(1), 112.
- [32] Phillips, R. (2013). In retrospect: The Feynman lectures on physics. *Nature*, 504(7478), 30–31.
- [33] Kelsall, R. W., Hamley, I. W., & Geoghegan, M. (2005). *Nanoscale science and technology*. John Wiley & Sons.
- [34] Salem, S. S., Hammad, E. N., Mohamed, A. A., & El-DougDoug, W. (2022). A comprehensive review of nanomaterials: Types, synthesis, characterization, and applications. *Biointerface Res. Appl. Chem*, 13(1), 41.
- [35] Sannino, D. (2021). Types and classification of nanomaterials. In *Nanotechnology: trends and future applications* (pp. 15-38). Singapore: Springer Singapore.
- [36] Naylor-Adamson, L., Price, T. W., Booth, Z., Stasiuk, G. J., & Calaminus, S. D. (2024). Quantum dot imaging agents: haematopoietic cell interactions and biocompatibility. *Cells*, 13(4), 354.
- [37] Popov, V. N. (2004). Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(3), 61-102.
- [38] Reddy, B. N., Gupta, B., & Gacche, R. N. (2009). An arsenal for 21st century noxious diseases: carbon nanomaterials. *International Journal of nanotechnology and Applications*, 3(2), 61-76.

- [39] Nimalan, T., & Begam, M. R. (2024). Physical and chemical methods: a review on the analysis of deposition parameters of thin film preparation methods. *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec*, 13(1), 59-66.
- [40] Polarz, S., & Smarsly, B. (2002). Nanoporous materials. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2(6), 581-612.
- [41] Naraprawatphong, R., Chokradjaroen, C., Thiangtham, S., Yang, L., & Saito, N. (2022). Nanoscale advanced carbons as an anode for lithium-ion battery. *Materials Today Advances*, 16, 100290.
- [42] Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications* (Vol. 1, p. 245). New York: Springer.
- [43] Zhang, J., Zhang, L., & Xu, W. (2012). Surface plasmon polaritons: physics and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(11), 113001.
- [44] Chaudhari, M. N., Ahirrao, R. B., & Bagul, S. D. (2021). Thin film deposition methods: A critical review. *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol*, 9(6), 5215-5232.
- [45] Rashid, M. U., Bhuiyan, M. K. H., & Quayum, M. E. (2013). Synthesis of silver nano particles (Ag-NPs) and their uses for quantitative analysis of vitamin C tablets. *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences*, 12(1), 29-33.
- [46] Dasaradhu, Y., & Srinivasan, M. A. (2020). Synthesis and characterization of silver nano particles using co-precipitation method. *Materials Today: Proceedings*, 33, 720-723.
- [47] Parang, Z., Keshavarz, A., Farahi, S., Elahi, S. M., Ghoranneviss, M., & Parhoodeh, S. (2012). Fluorescence emission spectra of silver and silver/cobalt nanoparticles. *Scientia Iranica*, 19(3), 943-947.
- [48] Petty, J. T., Zheng, J., Hud, N. V., & Dickson, R. M. (2004). DNA-templated Ag nanocluster formation. *Journal of the American Chemical Society*, 126(16), 5207-5212.
- [49] Alekseevskii, N. E., & GALDUKOV, Y. P. (1962). Fermi surface of Silver. *SOVIET PHYSICS JETP*, 15(1).
- [50] 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. *International Journal of Food Science and Technology*, 43(1), 52-61.
- [51] Tena, N., García-González, D. L., & Aparicio, R. (2009). Evaluation of virgin olive oil thermal deterioration by fluorescence spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(22), 10505-10511.

- [52] Domenici, V., Ancora, D., Cifelli, M., Serani, A., Veracini, C. A., & Zandomeneghi, M. (2014). Extraction of pigment information from near-UV vis absorption spectra of extra virgin olive oils. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(38), 9317-9325.
- [53] Sikorska, E., Khmelinskii, I., & Sikorski, M. (2012). Analysis of olive oils by fluorescence spectroscopy: methods and applications. *Olive oil-constituents, quality, health properties and bioconversions*, 63-88.
- [54] Ribeiro, T., Baleizão, C., & Farinha, J. P. S. (2017). Artefact-free evaluation of metal enhanced fluorescence in silica coated gold nanoparticles. *Scientific reports*, 7(1), 2440.
- [55] Li, J. F., Li, C. Y., & Aroca, R. F. (2017). Plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 46(13), 3962-3979.
- [56] Dasgupta, S., & Ray, K. (2024). Plasmon-enhanced fluorescence for biophotonics and bio-analytical applications. *Frontiers in Chemistry*, 12, 1407561.
- [57] Antosiewicz, T. J., Apell, S. P., & Shegai, T. (2014). Plasmon–exciton interactions in a core–shell geometry: from enhanced absorption to strong coupling. *Acs Photonics*, 1(5), 454-463.
- [58] Wei, H., Yan, X., Niu, Y., Li, Q., Jia, Z., & Xu, H. (2021). Plasmon–exciton interactions: spontaneous emission and strong coupling. *Advanced Functional Materials*, 31(51), 2100889.
- [59] Dong, J., Zhang, Z., Zheng, H., & Sun, M. (2015). Recent progress on plasmon-enhanced fluorescence. *Nanophotonics*, 4(4), 472-490.
- [60] Ashenfelter, B. A., Desiredy, A., Yau, S. H., Goodson III, T., & Bigioni, T. P. (2015). Fluorescence from molecular silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(35), 20728-20734.
- [61] Bauch, M., Toma, K., Toma, M., Zhang, Q., & Dostalek, J. (2014). Plasmon-enhanced fluorescence biosensors: a review. *Plasmonics*, 9(4), 781-799.