

Χημική ανάλυση λιπών και ελαίων.

Εισαγωγικές πληροφορίες.

Προκειμένου να εξακριβωθεί η ποιότητα διαφόρων λιπαρών ουσιών, απαιτείται, εκτός των φυσικοχημικών μετρήσεων και σειρά βασικών χημικών προσδιορισμών, απαραίτητων για τη γνωμάτευση της ταυτότητας και της αγνότητας των ουσιών.

Ορισμός.

Λίπη και έλαια είναι μείγματα εστέρων της γλυκερίνης με τα ανώτερα κυρίως λιπαρά οξέα. Τα μείγματα αυτά καλούνται γλυκερίδια.

Βαθμός και αριθμός οξύτητας.

Για να αποφεύγεται σύγχυση των δύο αυτών όρων, δίνονται εδώ οι ορισμοί τους.

Βαθμός οξύτητας είναι ο αριθμός των ml 1 N διαλύματος NaOH, που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση των ελευθέρων λιπαρών οξέων που περιέχονται σε 100 g λιπαρές ύλες.

Αριθμός οξύτητας είναι τα mg KOH, που απαιτούνται για την πλήρη εξουδετέρωση των ελευθέρων λιπαρών ουσιών, που περιέχονται σε 1 g λιπαρής ύλης.

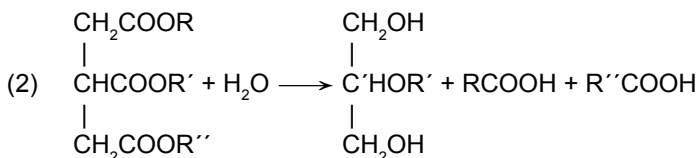
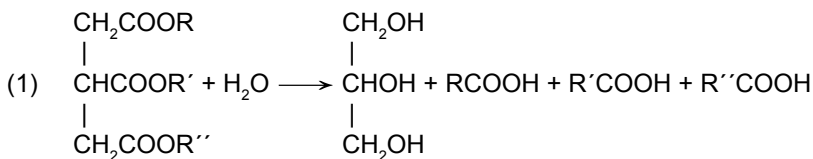
Η περιεκτικότητα των βρωσίμων ελαίων και λιπών σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (οξύτητα), εκφράζεται συνήθως σε ελαϊκό οξύ επί τοις % κ.β.

Στις τεχνικές αναλύσεις, δηλαδή για ορυκτέλαια, λάδια βιομηχανίας κ.λ.π., η οξύτητα εκφράζεται σε SO₃ % (ανυδρίτης του H₂SO₄).

Έλαια και λίπη, που η οξύτητά τους είναι χαμηλότερη του ποσοστού 0,14 %, θεωρούνται ελεύθερα από οξέα.

Το ποσοστό των ελευθέρων λιπαρών οξέων στις λιπαρές ύλες εξαρτάται από τον τρόπο παραλαβής και διατηρήσεώς τους.

Οι λιπαρές ύλες με φυσική υδρόλυση παρέχουν Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα (Ε.Λ.Ο.) γλυκερίνη και μονογλυκερίδια όπως στις αντιδράσεις 1 και 2.



ΑΣΚΗΣΗ ΠΡΩΤΗ

4.1 Προσδιορισμός οξύτητας ελαίου (οξυμέτρηση) – Μέθοδος επίσημη.**4.1.1 Σκοπός.**

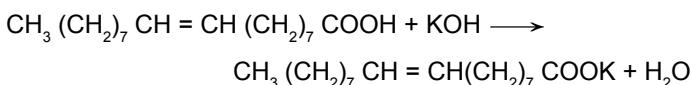
Η διαπίστωση της καταλληλότητας του ελαίου ως προς την οξύτητα.

4.1.2 Απαραίτητα όργανα και αντιδραστήρια.

1) Προχοϊδα 25 ml. 2) Κωνική φιάλη 100 ml. 3) Σιφώνια των 10 ml και 1 ml. 4) Διάλυμα 0,1 M KOH. 5) Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης 1%. 6) Αιθυλική αλκοόλη και αιθέρας σε μείγμα 1:1.

4.1.3 Τεχνική.

1. Σε κωνική φιάλη των 100 ml φέρονται 10 g ή 11 ml δείγματος ελαιολάδου.
2. Προσθέτουμε 20 ml μείγμα ίσων μερών αλκοόλης και αιθέρα (διευκολύνει τη διάλυση), το οποίο έχει εξουδετερωθεί.
3. Αναδεύουμε για τη διάλυση των λιπосφαιρίων και ογκομετρούμε παρουσία 3 σταγόνων φαινολοφθαλεΐνης με διάλυμα 0,1 M KOH μέχρι να μετατραπεί το χρώμα από αχυροκίτρινο σε ροζ.
4. Έστω ότι η κατανάλωση του KOH για την εξουδετέρωση του ελαϊκού οξέος είναι 2,3 ml και ο Σ.Δ. (συντελεστής διορθώσεως) του 0,1 M KOH είναι 0,9984.

Αντίδραση ογκομετήσεως.**4.1.4 Υπολογισμοί.**

Δεδομένα:

Κατανάλωση 0,1 M KOH Σ.Δ. = 0,9984 είναι 2,3 ml

Βάρος ελαιολάδου 10 g = 11 ml, Μ.Β ελαϊκού οξέος = 282

Ζητούμενα:

Η οξύτητα του ελαιολάδου εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ επί τοις %.

Τα 1000 ml 0,1 N KOH εξουδετερώνουν 28,2 g ελαϊκού οξέος
 $2,3 \times 0,9984$ x;

$$x = \frac{28,2 \times 2,3}{1000} = 0,065 \text{ g}$$

Στα 10 g ελαίου περιέχονται 0,065 g ελαϊκού οξύ
 $\frac{100}{x}$;

$$x = 0,65\%$$

Τα αποτελέσματα της οξύτητας δίνονται σε g ελαϊκού οξέος επί τοις %.

Αν το ελαιόλαδο είναι οξύτητας 0–1% θεωρείται ως α' ποιότητας, 1–2% ως β' ποιότητας και 2–3% ως γ' ποιότητας. Έλαια με οξύτητα πέρα από την κατηγορία αυτή είναι ακατάλληλα για το φαγητό. Σύμφωνα με το αποτέλεσμα του δείγματος της ασκήσεως το ελαιόλαδο κρίνεται ως α' ποιότητας (0,65%).

4.1.5 Τεχνικές πληροφορίες.

Επειδή η αιθυλική αλκοόλη και ο αιθέρας περιέχουν ελεύθερα οξέα, πριν την προσθήκη του μείγματος τους στο υπό εξέταση δείγμα της λιπαρής ύλης εξουδετερώνεται με 0,1 M ΚΟΗ.

Η προσθήκη του αιθέρα είναι απαραίτητη, για την παραλαβή των οξέων, οπότε αποφεύγεται η αντίδραση της σαπωνοποίησης.

Για ευκολία, αντί να ζυγίζονται 10 g ελαιολάδου, λαμβάνονται 11 ml από αυτό, επειδή το ειδικό βάρος του είναι 0,91 g/ml.

Στον πίνακα 4.1.1 παρέχονται οι σχέσεις αριθμών και εκφράσεων αποτελεσμάτων του βαθμού οξύτητας λιπαρών υλών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1.1.

Σχέσεις μεταξύ αριθμού και βαθμού οξύτητας και αντιστοιχία αποτελεσμάτων

Αριθμός οξύτητας mg ΚΟΗ/1 g	Βαθμός οξύτητας ml ΝΑΟΗ/100 g	Ελαιικό g/%	SO ₃ g%
1,000	1,782	0,502	0,071
0,561	1,000	0,282	0,040
1,989	3,542	1,000	1,141
14,03	24,98	7,05	1,00

ΑΣΚΗΣΗ ΔΕΥΤΕΡΗ

4.2 Προσδιορισμός αριθμού σαπωνοποίησης.

4.2.1 Σκοπός.

Η εύρεση της περιεκτικότητας των σαπωνοποιημένων γλυκεριδίων των λιπαρών υλών.

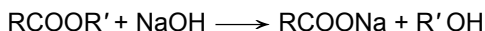
4.2.2 Εισαγωγικές πληροφορίες.

Ο αριθμός σαπωνοποίησης παρέχει τα mg του ΚΟΗ που απαιτούνται για τη σαπωνοποίηση 1 g λίπους ή ελαίου.

Ο προσδιορισμός του αποβλέπει στην εξέταση και έρευνα των λιπαρών υλών για τη μελέτη του Μ.Β. (μοριακού βάρους) των διαφόρων γλυκεριδίων.

Ο καθορισμός του αριθμού σαπωνοποίησης αποτελεί βασικό παράγοντα στην παρασκευή σαπουνιών (σαπωνοποιία).

Η σαπωνοποίηση είναι αντίδραση υδρολύσεως των εστέρων, μετά από επίδραση διαλυμάτων αλκάλων:

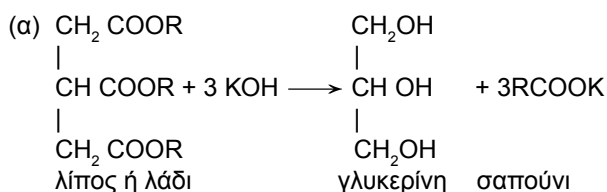


4.2.3 Απαραίτητα όργανα και αντιδραστήρια.

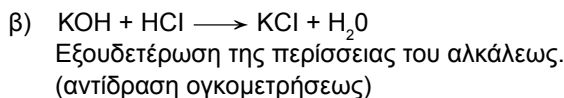
1) Προχοΐδα 25 ml. 2) Κωνική φιάλη 250 ml. 3) Ζυγός αναλυτικός ακρίβειας. 4) Κάθετος ψυκτήρας. 5) Λύχνος ή ατμόλουτρο. 6) Διάλυμα 0,5 M – αλκοολικό ΚΟΗ. 7) Διάλυμα 0,5 M ΗCl. 8) Φαινολοφθαλείνη 1%.

4.2.4 Τεχνική.

1. Σε κωνική φιάλη των 250 ml φέρονται 1–2 g λιπαρής ύλης και προστίθενται με ακρίβεια (προχοϊδα) 25 ml 0,5 N αλκοολικού διαλύματος ΚΟΗ.
2. Η φιάλη συνδέεται με κάθετο ψυκτήρα και τοποθετείται σε ατμόλουτρο ή θερμαντικό μανδύα, όπου θερμαίνεται επί 15 min.
3. Κατά διαστήματα αναταράσσεται με προσοχή, για να επιτευχθεί η ομοιογενοποίηση του μείγματος και συνεχίζουμε τη θέρμανση επί 30 min.
4. Όταν τα σταγονίδια λίπους δεν είναι πια ορατά και έχουμε τέλεια διάλυση του μείγματος, διακόπτουμε τη θέρμανση ενώ αρχίζει η σαπωνοποίηση.
5. Στο θερμό (για να αποφεύγεται η καθίζηση του σάπωνα) διάλυμα προσθέτουμε 3–4 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης και ογκομετρούμε με διάλυμα –0,5 Μ ΗCl, εξουδετερώνοντας την περίσσεια του καυστικού καλίου ΚΟΗ. Το πέρας της αντιδράσεως καθορίζεται από τη μεταβολή του χρώματος από ροζ σε κίτρινο.
6. Για κάθε σειρά προσδιορισμών πρέπει να εκτελείται και ένας τυφλός (λευκός) προσδιορισμός.
7. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο των προσδιορισμών είναι:



(αντίδραση σαπωνοποίησης)



4.2.5 Υπολογισμοί.

Έστω ότι τα καθαρωθέντα ml 0,5 Μ ΗCl για το λευκό δείγμα είναι 20,6 και για το δείγμα 8,4 ml 0,5 Μ ΗCl· βάρος δείγματος, 2 g.

Από τη διαφορά 20,6 – 8,4 = 12, 2 ml 0,5 Μ – ΗCl γνωρίζουμε ποια είναι τα mg του ΚΟΗ που δεσμεύθηκαν από το λίπος για τη σαπωνοποίηση, επειδή τα διαλύματα ΚΟΗ και ΗCl είναι της ίδιας κανονικότητας. Έτσι έχουμε:

Τα 1000 ml 0,5 Μ ΗCl ισοδυναμούν με 28000 mg ΚΟΗ
 Τα 12,2 ml x;

$$x = \frac{28000 \times 12,2}{1000} = 341,6 \text{ mg}$$

Τα 2 g λίπους, για να σαπωνοποιηθούν, απαιτούν 341,6 mg ΚΟΗ
 Το 1 x;

$$x = \frac{341,6 \times 1}{2} = 170,8 \text{ mg}$$

Επομένως ο αριθμός σαπωνοποίησης του δείγματος είναι 170,8 mg/g.

4.2.6 Τεχνικές πληροφορίες.

Η χρησιμοποιούμενη, για την παρασκευή του 0,5 – Μ ΚΟΗ αλκοόλη ($\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH}$) είναι 95°. Η παρουσία της εμποδίζει την υδρόλυση του σχηματιζομένου κατά τη σαπωνοποίηση σάπωνα (RCOONa).

Η παρατεταμένη θέρμανση είναι βασικός συντελεστής για την πλήρη σαπωνοποίηση του λίπους.

Στη σαπωνοποίηση, επειδή χρησιμοποιείται κυρίως NaOH αντί KOH , η ποσότητα του KOH μετατρέπεται στην αντίστοιχη του NaOH , αν πολλαπλασιασθεί με το συντελεστή 0,713.

Ο αριθμός σαπωνοποίησης των σπουδαιότερων λιπών και ελαίων με βάση τις προδιαγραφές είναι:

Ελαιόλαδο	187–196
Βαμβακέλαιο	168–179
Αραβοσιτέλαιο	188–193
Βούτυρο αγελάδας	220–232
Χοιρινό λίπος	193–200

ΑΣΚΗΣΗ ΤΡΙΤΗ

4.3 Προσδιορισμός αριθμού ιωδίου.

4.3.1 Σκοπός.

Η έκφραση του μέτρου της περιεκτικότητας του λίπους ή ελαίου σε ακόρεστα λιπαρά οξέα.

4.3.2 Εισαγωγικές πληροφορίες.

Η μέθοδος βασίζεται στον κορεσμό των διπλών δεσμών και στις αρχές της ιωδιομετρίας.

Παρέχει το επί τοις % ποσό του αλογόνου, εκφρασμένου σε ιώδιο, που απαιτεί λιπαρή ουσία για τον κορεσμό των περιεχομένων σ' αυτήν ακορέστων οξέων.

4.3.3 Απαραίτητα όργανα και αντιδραστήρια.

1) Κωνική φιάλη ιωδίου 250 ml. 2) Ζυγός ακριβείας. 3) Προχοΐδα 25 ml. 4) Σιφώνιο 1 ml. 5) Ογκομετρικός κύλινδρος των 25 ml. 6) Χλωροφόρμιο CHCl_3 . 7) Διάλυμα $\text{HgCl}_2 \cdot \text{J}_2$. 8) Διάλυμα KJ 10%. 9) Διάλυμα 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 10) Δείκτης άμυλο 1%. 11) Λύχνος Bunsen ή πλάκα ηλεκτρική.

4.3.4 Τεχνική της μεθόδου Hubl.

1. Σε φιάλη ιωδίου φέρονται 0,15 – 0,8 g ουσίας. Η ποσότητα του δείγματος διαλύεται με την προσθήκη 15 ml CHCl_3 .
2. Προσθέτουμε 30 ml μείγματος διαλυμάτων (ίσων όγκων) HgCl_2 και J_2 .
3. Το μείγμα αναδεύεται και, αν δεν παρατηρηθεί διαύγαση, ακολουθεί μικρή προσθήκη CHCl_3 .
4. Αν γίνει αποχρωματισμός του υγρού μείγματος, απαιτείται νέα προσθήκη μείγματος.
5. Μετά από όλα αυτά αφήνεται το μείγμα σε ηρεμία για 1¹/₂ ώρα σε σκοτεινό μέρος και σε θερμοκρασία 15–18°C.

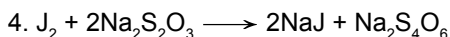
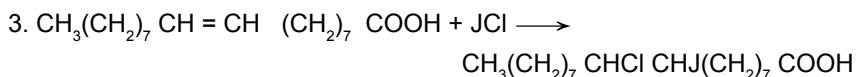
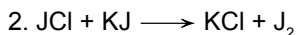
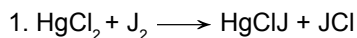
6. Έπειτα από την αντίδραση των πολλαπλών διπλών δεσμών, προσθέτομε στο μείγμα 15 ml διαλύματος KJ 10% και 100 ml H₂O.

Αν παρατηρηθεί αποβολή κόκκινου ιζήματος, σημαίνει ότι το ποσό του KJ είναι ανεπαρκές.

Η περίσσεια του J₂ ογκομετρείται παρουσία δείκτη αμύλου (μπλε-λευκό) με διάλυμα 0,1 N Na₂S₂O₃.

Για κάθε σειρά προσδιορισμών εκτελείται και ένας τυφλός προσδιορισμός.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη σειρά της μεθοδολογίας είναι:



4.3.5 Υπολογισμοί.

Έστω τ τα ml 0,1 N Na₂S₂O₃ που καταναλώθηκαν με το τυφλό δείγμα και δ για τον προσδιορισμό του δείγματος βάρους 0,4 g.

Άρα τ - δ = Π ml τα πραγματικά για τον κορεσμό των διπλών δεσμών του λίπους.

Έτσι:

Τα 1000 ml 0,1 N Na₂S₂O₃ αντιδρούν με 12,7g J₂

Π x;

$$x = \frac{12,7 \cdot \Pi}{1000} \text{ g} = 0,0127 \cdot \Pi \text{ g J}_2$$

Τα 0,4 g λιπαρής ύλης απαιτούν 0,0127 Π g J₂

100 x;

$$x = \frac{0,0127 \cdot \Pi \times 100}{0,4} = 3,18 \text{ } \Pi \%$$

4.3.6 Παρασκευή διαλύματος Hubl.

25 g J₂ διαλύονται σε 500 ml CH₃CH₂OH 95°

30 g HgCl₂ διαλύονται σε 500 ml CH₃CH₂OH 95°

τα διαλύματα αναμειγνύονται (σε ίσους όγκους) 48 ώρες πριν χρησιμοποιηθούν.

4.3.7 Τεχνικές πληροφορίες.

1. Ο τυφλός ή λευκός προσδιορισμός αποβλέπει στον έλεγχο της καθαρότητας των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιεί η μέθοδος και στον καθορισμό του τίτλου του διαλύματος HgCl₂-J₂.

2. Η τιμή του αριθμού ιωδίου εξαρτάται:

α) Από την εκατοστιαία περιεκτικότητα των λιπών και ελαίων σε γλυκερίδια.

β) Από τη φύση των ακορεστών λιπαρών οξέων.

- γ) Από τον τρόπο παραλαβής, διατηρήσεως και ηλικίας των λιπαρών υλών.
3. Το διάλυμα Hubl είναι τόσο διατηρήσιμο όσο πυκνότερη είναι η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (άνυδρη) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του.
 4. Ο προσδιορισμός του αριθμού ιωδίου γίνεται και με τη **μέθοδο Wist** (Αντιδραστήριο JCl: 19 gr μονοχλωριούχου ιωδίου σε 1 l μείγματος $\text{CCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ 3:7).
 5. Ο αριθμός ιωδίου των βασικότερων λιπαρών υλών, σύμφωνα με τις προδιαγραφές, είναι:

Ελαιόλαδο	78–90
Βαμβακέλαιο	94–106
Αραβοσιτέλαιο	110–125
Βούτυρο αγελάδας	26–46
Χοιρινό λίπος	46–77

ΑΣΚΗΣΗ ΤΕΤΑΡΤΗ

4.4 Αριθμός υπεροξειδίων.

4.4.1 Σκοπός.

Η εκτίμηση της καταστάσεως οξειδώσεων των λιπαρών υλών μέσω του προσδιορισμού του Αριθμού Υπεροξειδίων.

Ο αριθμός υπεροξειδίων αναφέρεται στο υπεροξειδικό οξυγόνο των οξειδωμένων λιπαρών υλών. Η μέθοδος προσδιορισμού του είναι εφαρμόσιμη σε όλα τα φυτικά λίπη και έλαια, καθώς και τη μαργαρίνη και τα Shortennings.

Ο αριθμός υπεροξειδίων (Α.Υ.) εκφράζει την ποσότητα αυτών των συστατικών του δείγματος (εκφρασμένη σε χιλιοστοίσοδύναμα ενεργού οξυγόνου ανά kg) που οξειδώνουν το ιωδιούχο κάλιο κάτω από τις περιγραφόμενες συνθήκες αναλύσεως.

4.4.2 Αντιδραστήρια – Όργανα.

1. Χλωροφόρμιο "Pro Analysi".
2. Οξικό οξύ (το χλωροφόρμιο και το οξικό οξύ πρέπει να είναι ελεύθερα διαλυμένου οξυγόνου). Η εκδίωξη του οξυγόνου επιτυγχάνεται με ρεύμα καθαρού, ξηρού, αδρανούς αερίου.
3. Κορεσμένο υδατικό διάλυμα KI, απαλλαγμένο από ιώδιο και ιωδικά άλατα. (Διαλύονται 4 μέρη καθαρού KI σε 3 μέρη απεσταγμένου νερού. Το διάλυμα διατηρείται σε σκοτεινόχρωμη φιάλη. Εάν κατά το «λευκό» προσδιορισμό καταναλωθούν περισσότερα από 0,2 ml 0,002 N θειοθειικού, το διάλυμα πρέπει να απορρίπτεται.
4. Υδατικό διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,002 N ή 0,01 N. Συνιστάται το διάλυμα αυτό να παρασκευάζεται κατά την ημέρα της αναλύσεως από ακριβώς τιτλοδοτημένο διάλυμα 0,1 N.
5. Δείκτης αμύλου. Διάλυμα 1% πρόσφατα παρασκευασμένο.
6. Κωνική φιάλη 250 ml με εσφυρισμένο πώμα.
7. Προχοΐδα 25 ml.

4.4.3 Τρόπος εργασίας.

Σε κωνική φιάλη 250 ml, με εσφυρισμένο πώμα, ζυγίζεται ποσότητα λαδιού με ακρίβεια 0,001 g. Η ποσότητα του δείγματος πρέπει να είναι ανάλογη με την τιμή του Α.Υ. που αναμένεται:

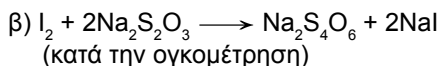
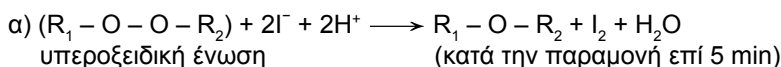
Αναμενόμενη τιμή Α.Υ.	Ποσότητα δείγματος
0 – 150 meq/kg	2,0 – 1,2g
150 – 250	1,2 – 0,8
250 – 400	0,8 – 0,5
400 – 700	0,5 – 0,3

Στην κωνική φιάλη προστίθενται 10 ml χλωροφορμίου, 15 ml CH₃COOH και 1 ml κορεσμένου διαλύματος KI.

Η φιάλη πωματίζεται γρήγορα, ανακινείται επί 1 λεπτό και αφήνεται να παραμείνει στο σκοτάδι επί 5 min. Κατόπιν στο μείγμα προστίθενται 15 ml νερού και το ιώδιο που απελευθερώθηκε ογκομετρείται με Na₂S₂O₃ 0,002 N για τιμές Α.Υ. μικρότερες του 100 ή με διάλυμα 0,01 N για τιμές αριθμού υπεροξειδίων μεγαλύτερες του 100, μαζί με λίγα ml δείκτη διαλύματος αμύλου.

Συγχρόνως εκτελείται και «λευκός» προσδιορισμός κατά τον οποίο η κατανάλωση του θειοθειικού είναι συνήθως αμελητέα. Οπωσδήποτε αυτή δεν πρέπει να ξεπερνά το 1 ml Na₂S₂O₃ 0,01 N.

4.4.4 Αντιδράσεις προσδιορισμού.



4.4.5 Υπολογισμός.

Έστω: Βάρος δείγματος του ελαίου 1,5310 g
 Όγκος Na₂S₂O₃ για την ογκομέτρηση 4,8 ml
 Όγκος Na₂S₂O₃ για το τυφλό δείγμα 0,5 ml
 Κανονικότητα του διαλύματος Na₂S₂O₃ 0,002 N

Συνεπώς: Όγκος πραγματικής καταναλώσεως για το δείγμα: 4,8 – 0,5 = 4,3 ml

Τα 1000 ml 0,002 N Na₂S₂O₃ ισοδυναμούν με 0,002 · 16 g οξυγόνου
 Τα 4,3 ml x;

$$x = \frac{0,002 \cdot 16 \cdot 4,3}{1000} = 0,1376 \text{ mg O (αφού } 1 \text{ g} = 1000 \text{ mg)}$$

Τα 1,5310 g περιέχουν 0,1376 mg υπεροξειδίων
 Τα 1000 x;

$$x = 89,87 \text{ mg (} 89,87 : 16 = 5,62 \text{ meq/kg)}$$

4.4.6 Παρατηρήσεις – Πληροφορίες.

1. Για το παρθένο ελαιόλαδο θεωρείται ως ανώτερο όριο Α.Υ. η τιμή των 20 meq/kg.

2. Τα φρέσκα λάδια συνήθως έχουν Α.Υ. κατώτερο από 10 meq/kg.
3. Στα εξευγενισμένα λάδια που χρησιμοποιούνται ως λάδια σαλάτας ή στην παρασκευή μαργαρινών και μαγειρικών λιπών, ο Α.Υ. πρέπει να είναι μικρότερος από 1 meq/kg.
4. Στις μαργαρίνες ο προσδιορισμός του Α.Υ. πρέπει να γίνεται στην ελαιώδη φάση, αφού απομακρυνθεί προηγουμένως η υδατική.
5. Μια ταγγή γεύση αρχίζει να γίνεται αισθητή όταν ο Α.Υ. είναι μεταξύ 20 και 40 meq/kg.
6. Για την ερμηνεία των Α.Υ. είναι απαραίτητο να λαμβάνεται υπόψη το συγκεκριμένο λάδι ή λίπος.

ΑΣΚΗΣΗ ΠΕΜΠΤΗ

4.5 Υπολογισμός αριθμού εστέρων.

4.5.1 Γενικές πληροφορίες.

Με τον όρο **αριθμός εστέρων** νοούνται τα mg ΚΟΗ που απαιτούνται για την πλήρη σαπωνοποίηση των εστέρων που περιέχονται σε 1 g λίπους ή κεριού.

Ο αριθμός εστέρων δεν έχει μεγάλη σημασία για την εξέταση των λιπών και ελαίων, είναι όμως σπουδαίος και απαραίτητος για την εξέταση της ποιότητας του κεριού των μελισσών.

Υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A.E. = A.Σ. - A.O.$$

όπου: Α.Ε. ο αριθμός εστέρων,
Α.Σ. ο αριθμός σαπωνοποίησης και
Α.Ο. ο αριθμός οξύτητας.

ΑΣΚΗΣΗ ΕΚΤΗ

4.6 Μέτρηση του δείκτη διαθλάσεως (δ.δ.).

4.6.1 Σκοπός.

Η επιβεβαίωση της ταυτότητας του λιπαρού σώματος.

4.6.2 Εισαγωγικές πληροφορίες.

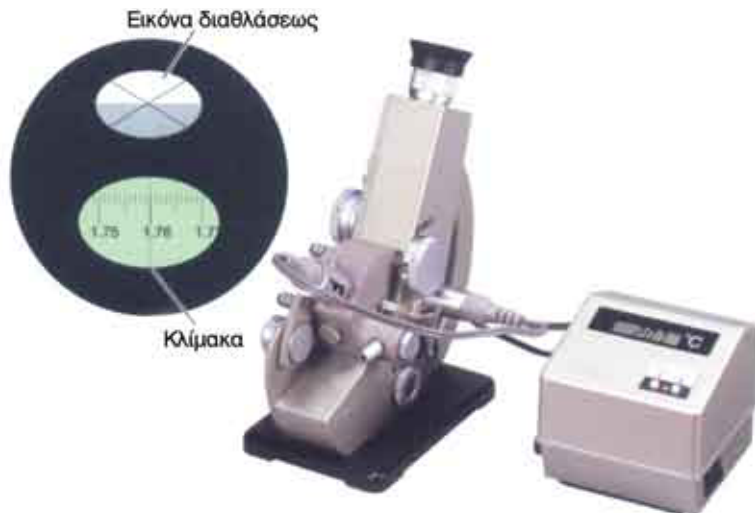
Ο προσδιορισμός ανήκει στην κατηγορία των φυσικών σταθερών και εκτελείται συχνά για τη διαπίστωση της αγνότητας ενός προϊόντος ή για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας κάποιου διαλύματος σε ορισμένο σώμα (σάκχαρο), οπότε χρησιμοποιείται η κλίμακα του Μπριζομέτρου.

Οι μετρήσεις με όλα τα σχετικά όργανα (διαθλασίμετρα) πρέπει να εκτελούνται σε σταθερή θερμοκρασία, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Για τη μέτρηση του δ.δ. των λιπαρών υλών χρησιμοποιείται συνήθως η θερμοκρασία των 40°C.

4.6.3 Είδη διαθλασιμέτρων.

1. Το **κοινό** του Abbe, με το οποίο προσδιορίζουμε το δ.δ. οποιουδήποτε υγρού (σχ. 4.6α και 4.6β).



Σχ. 4.6α.
Τύπος διαθλασιμέτρου Abbé.



Σχ. 4.6β.
Διαθλασίμετρο χειρός ή Μπριζόμετρο.

2. Το **βουτυροδιαθλασίμετρο**, με το οποίο μετρούμε το $\delta.\delta.$ λιπών και ελαίων. Η λειτουργία του βασίζεται σε θερμαινόμενα πρίσματα· παρέχει διάστημα $n = 1,42 - 1,49$ με 100 υποδιαίρεσεις.

Τιμές $\delta.\delta.$ των κυριότερων λιπών και ελαίων δίνονται στον πίνακα 4.6.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.1.
Αντιστοιχία τιμών δ.δ. και βαθμών βουτυροδιαθλασιμέτρου (40°)

	δ.δ.	βαθ. βουτυροδιαθλασιμέτρου
Ελαιόλαδο	1,461–1,462	52,5–54,5
Βαμβακέλαιο	1,465–1,466	58,5–59,2
Αραβοσιτέλαιο	1,466–1,468	59–62
Βούτυρο αγελάδας	1,454–1,456	42–45
Βούτυρο βοδινό	1,456–1,459	44–50

3. Το **γαλακτοδιαθλασίμετρο**, το οποίο διαφέρει από το βουτυροδιαθλασίμετρο κατά τα όρια μετρήσεως $\eta = 1,33 - 1,42$. Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της λιποπεριεκτικότητας του γάλακτος ή για την εξέταση των ορών του.
4. Το **εμβαπτιζόμενο διαθλασίμετρο**. Διαφέρει ουσιαστικά από τα άλλα, γιατί εδώ η εξεταζόμενη ύλη δεν τοποθετείται μεταξύ δύο πρισμάτων, αλλά το όλο πρίσμα βυθίζεται μέσα στο εξεταζόμενο υγρό. Χρησιμοποιείται για την εύρεση των δ.δ. του ορού γάλακτος, την περιεκτικότητα αλκοόλης σε ζύθο κ.λ.π.

ΑΣΚΗΣΗ ΕΒΔΟΜΗ

4.7 Αντιδράσεις νοθείας.

Η εξακρίβωση νοθείας, ειδικά σε ελαιόλαδο, έχει μεγάλη σημασία, επειδή αυτό ακριβώς, ως πολυτιμότεο είδος, νοθεύεται για κερδοσκοπικούς σκοπούς με προσθήκες βαμβακελαίων, αραβοσιτελαίων και γενικά σπορελαίων.

Τη μαρτυρία της αγνότητας του ελαίου μας δίνουν διάφορες χρωστικές ανιχνευτικές αντιδράσεις.

4.7.1 Αντίδραση Bellier (ανίχνευση σπορελαίων).

Τα χρώματα που σχηματίζονται με την ανατάραξη λαδιού (ή λειωμένου λίπους) με το αντιδραστήριο Bellier (κεκορεσμένο βενζολικό διάλυμα ρεζορκίνης) παρουσία καθαρού HNO_3 , χρησιμοποιήθηκαν παλαιότερα για την αναγνώριση νοθείας του βούτυρου με φυτικά λάδια ή του ελαιολάδου με σπορέλαια. (Το βούτυρο δεν δίνει χρώμα, ενώ το ελαιόλαδο πρέπει να δίνει μια «ακάθαρτη» πράσινη απόχρωση).

Δεν είναι γνωστό ποιες ενώσεις παίρνουν μέρος στην αντίδραση, ούτε έχει διευκρινιστεί ο μηχανισμός της. Είναι δηλαδή αντίδραση καθαρά εμπειρική. Δεν χρησιμοποιείται πολύ, γιατί δεν δίνει επαναλήψιμα αποτελέσματα. Επίσης έχει εξακριβωθεί ότι ορισμένα αγνά ελαιόλαδα δίνουν θετική αντίδραση, ενώ για πολλά σπορέλαια που υποβάλλονται σε οξειδωτική κατεργασία, είναι αρνητική.

Τεχνική.

Σε ογκομετρικό κύλινδρο των 25 ml με συμρισμένο πώμα φέρονται 5 ml δείγματος και προστίθενται 5 ml πυκνού HNO_3 και 5 ml κορεσμένου διαλύματος ρεζορκίνης σε βενζόλιο. Το όλο μείγμα αναταράσσεται (ισχυρά).

Η εμφάνιση σε 15 sec ιώδους ή ερυθροϊώδους χρώματος δηλώνει την παρουσία σπορελαίων. Οι εμφανιζόμενες μετά χρώσεις δεν λαμβάνονται υπόψη.

4.7.2 Αντίδραση Συνοδινού – Κώνστα (ανίχνευση ξένων προς το ελαιόλαδο ελαίων).

Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για την ανίχνευση νοθείας στο ελαιόλαδο. Δεν είναι γνωστό σε ποιες ενώσεις οφείλονται τα χρώματα που σχηματίζονται.

Τεχνική.

1. Σε ογκομετρικό κύλινδρο με πώμα των 50 ml φέρονται 30 ml του δείγματος και 3 g αποχρωστικού σώματος (ενεργός άνθρακας).
2. Αναδεύουμε και διηθούμε από πτυχωτό ηθμό.
3. 10 ml του διηθημένου ελαίου φέρονται σε κύλινδρο των 50 ml, προστίθενται 10 ml HNO_3 $d=1,40$, πωματίζουμε και αναταράσσουμε για 30 sec.
4. Αμέσως μετά και μέχρι 5 min παρατηρούμε την ελαϊκή στιβάδα. Αν είναι χρωματισμένη αχυροκίτρινη, το έλαιο είναι παρθένο. Στο γνήσιο ελαιόλαδο η στιβάδα χρωματίζεται κιτρινότερη (ασθενής).

Κάθε άλλο χρώμα δηλώνει την παρουσία σπορελαίων-πυρηγελαίων.

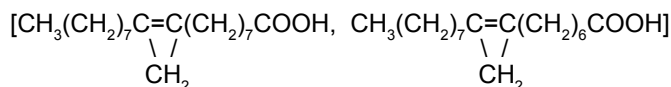
4.7.3. Αντίδραση Halphen.

4.7.4 Σκοπός.

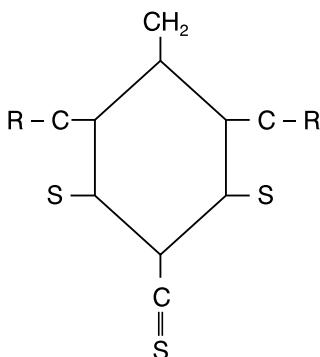
Ο έλεγχος της αγνότητας του ελαιολάδου.

Με την αντίδραση Halphen (γνωστή από το 1897), που είναι χαρακτηριστική για το βαμβακέλαιο, ανιχνεύεται η παρουσία του σε άλλες λιπαρές ύλες.

Η αντίδραση στηρίζεται στο κόκκινο χρώμα, που παίρνει το βαμβακέλαιο κατά τη θέρμανσή του (70°C) με μείγμα αμυλικής αλκοόλης και ίσου όγκου διαλύματος θείου (1% w/v) σε διθειάνθρακα. Έχει εξακριβωθεί ότι οφείλεται στα κυκλοπροπενικά λιπαρά οξέα στερεοκυλικό και μαλβαλικό,



που υπάρχουν στο βαμβακέλαιο σε περιεκτικότητες 0,5 % και 1 % αντίστοιχα. Είναι δηλαδή χαρακτηριστική αντίδραση του κυκλοπροπενικού δακτυλίου, ο οποίος με πολύπλοκους μηχανισμούς διασπάται στη θέση του διπλού δεσμού για να σχηματιστούν μεταξύ των άλλων και θειούχα προϊόντα με σύνταξη του τύπου:



Πειραματικό μέρος.

Ο κυκλοπροπενικός δακτύλιος και συνεπώς και τα παραπάνω οξέα καταστρέφονται με υδρογόνωση ή με θέρμανση σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (250 °C) ή με κατεργασία του βαμβακελαίου με χλωρίνη και άλλα οξειδωτικά μέσα, με αποτέλεσμα η αντίδραση Halphen να είναι αρνητική (βαμβακέλαιο «νάιλον»).

Επομένως η σημασία της αντιδράσεως για τη νοθεία του ελαιολάδου με βαμβακέλαιο είναι μικρή. (Η παραγωγή βαμβακελαίου «νάιλον» απαγορεύεται).

Αντιδραστήριο Halphen: Ανάμειξη ίσων όγκων αμυλικής αλκοόλης και διαλύματος θείου 1% σε διθειάνθρακα.

Η ανίχνευση πραγματοποιείται σε σφαιρική φιάλη 250 ml με κάθετο ακροφυκκτήρα στην οποία φέρονται 10 ml ελαίου και 10 ml αντιδραστήριου. Η φιάλη παραμένει ανακινούμενη επί μία ώρα σε ζεστό κορεσμένο διάλυμα NaCl.

4.7.5 Παρατηρήσεις.

1. Παρθένο έλαιο χαρακτηρίζεται αποκλειστικά και μόνο το έλαιο που λαμβάνεται μηχανικά, με έκθλιψη των ελαίων, χωρίς οποιαδήποτε άλλη επεξεργασία, εκτός από πλύση με νερό, καθίζηση, φυγοκέντρωση και διήθηση.
2. Γνήσιο έλαιο χαρακτηρίζεται το προϊόν αναμείξεως ελαιολάδου ραφινέ με παρθένο, του οποίου η οσμή και η γεύση πρέπει να είναι χαρακτηριστικές του ελαιολάδου. Η αναλογία του παρθένου δεν θα πρέπει να είναι μικρότερη από το $\frac{1}{3}$ του μείγματος.
3. Σπορέλαιο είναι το προϊόν της εκθλίψεως ή συμπίεσεως των σπερμάτων ή φύτρων ή καρπού αραβοσίτου, βαμβακιού, σησαμιού κ.λ.π., που χρησιμοποιούνται για νοθεία στο ελαιόλαδο.
4. Πυρηνέλαιο είναι το εκχύλισμα – με βενζίνη ή CS_2 – του υπολείμματος που λαμβάνεται μετά την έκθλιψη των ελαιοκάρπων. Έχει βαθύ πράσινο χρώμα και μεγάλη οξύτητα.