

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.— Φασματοφωτομετρική μέθοδος διακρίσεως τῶν ὑδρογονωμένων ἐλαιολάδων ἐκ τῶν ὑδρογονωμένων φυτικῶν ἐλαίων, ὑπὸ *A. N. Νιννῆ* καὶ *M. A. Νιννῆ*\*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.**

Τὸ ἐλαιόλαδον καὶ τὰ ἐξ αὐτοῦ λαμβανόμενα προϊόντα, ἢτοι ἐξηυγενισμένον καὶ ὑδρογονωμένον ἐλαιόλαδον, λόγῳ τῆς ὑψηλοτέρας αὐτῶν τιμῆς, νοθεύονται δι' ἀντιστοίχων προϊόντων ἐκ σπορελαίων.

Ἡ ἀνίχνευσις τῆς προσθήκης φυτικῶν ἐλαίων εἰς τὸ καλῆς ποιότητος παρθένον ἐλαιόλαδον ἐπιτυγχάνεται διὰ χρησιμοποίησεως σειρᾶς μεθόδων, ὡς ἡ ἀντίδρασις Bellier (1), ἡ ἀντίδρασις διὰ νιτρικοῦ ὀξέος (2,3), ἡ μέτρησις τῆς εἰδικῆς ἀπορροφήσεως εἰς 233mμ καὶ 270mμ (4,5) κ.λ.π.

Ὡς ἀπεδείχθη προσφάτως (6), ἡ φασματοφωτομετρία εἰς τὴν περιοχὴν τῶν βραχέων κυμάτων τοῦ ὑπεριώδους φάσματος δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ πρὸς ἀνίχνευσιν τῆς προσθήκης φυτικῶν ἐλαίων εἰς παρθένον ἐλαιόλαδον πάσης ποιότητος, ἢτοι πρόσφατον ἢ πεπαλαιωμένον, ὡς καὶ εἰς ἐξηυγενισμένον τοιοῦτον, διότι ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις εἰς 210mμ τοῦ μὲν ἐλαιολάδου κυμαίνεται μεταξὺ 14,0 καὶ 21,5, τῶν δὲ φυτικῶν ἐλαίων μεταξὺ 56,0 καὶ 78,0.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν γίνεται ἐπέκτασις τῆς ὡς ἄνω μεθόδου, πρὸς διάκρισιν τοῦ ὑδρογονωμένου ἐλαιολάδου ἐκ τῶν ὑδρογονωμένων φυτικῶν ἐλαίων.

Εἰς τὴν περιοχὴν τῶν βραχέων κυμάτων τοῦ ὑπεριώδους φάσματος, εἰδικῶς δὲ εἰς 210mμ., ἡ ἀπορρόφησις ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ εἴδους τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων,

\* L. N. NINNIS and M. L. NINNIS, *The Distinction of the Hydrogenated Olive Oils from the Hydrogenated Vegetable Oils.*

χωρίς αύτη να είναι άπλήρ συνάρτησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν περιεχομένων διπλῶν δεσμῶν (7). Δεδομένου ὅτι κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν τῶν φυτικῶν ἐλαίων δὲν ἐπιδιώκεται πλήρης κορεσμὸς τῶν διπλῶν δεσμῶν, ἀλλ' ἀπλῶς αὐξήσις τοῦ σημείου τήξεως, ὅπερ δὲν δύναται νὰ εἶναι μεγαλύτερον τῶν 42° (8), ἀναμένεται ὅτι τὸ εἶδος καὶ τὸ ποσὸν τῶν ἀπομενόντων μετὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων θὰ εἶναι διάφορον διὰ προϊόντα τοῦ αὐτοῦ σημείου τήξεως, ὅταν τὸ ἐν ἓκ τούτων προέρχεται ἐξ ἐλαιολάδου, τὸ δὲ ἕτερον ἐκ συνήθους φυτικοῦ ἐλαίου.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω θεωρητικῶς προβλέπεται μεγάλη διαφορά εἰδικῆς ἀπορροφήσεως εἰς 210mμ μεταξὺ ὑδρογονωμένων ἐλαιολάδων καὶ φυτικῶν ἐλαίων τοῦ αὐτοῦ σημείου τήξεως, συνεχῶς μειουμένη κατὰ τὴν πρόοδον τῆς ὑδρογονώσεως.

Εἰς τὸ πειραματικὸν μέρος τῆς παρούσης ἐργασίας καθορίζεται ἡ διαφορά αὐτὴ μέχρι τοῦ ἀνωτάτου ἐπιτρεπομένου ὁρίου (42°). Λιπαραὶ ὕλαι πλέον δύστηκτοι δὲν κέκτηνται πρακτικὴν σημασίαν διὰ τὴν διατροφήν, διότι, κατὰ τὰς νεωτέρας ἀπόψεις, αὗται, ὡς περιέχουσαι μέγαν ἀριθμὸν κεκορεσμένων λιπαρῶν ὀξέων, εἶναι ἐπιβλαβεῖς διὰ τὸν ἀνθρώπινον ὄργανισμὸν.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

α') Χρησιμοποιοῦνθα ὄργανα:

1) Φασματοφωτόμετρον UNICAM S. P. 500

2) Διαθλασίμετρον μετὰ θερμαινομένων πρισμάτων C. ZEISS

β') Μέθοδοι ἀναλύσεως:

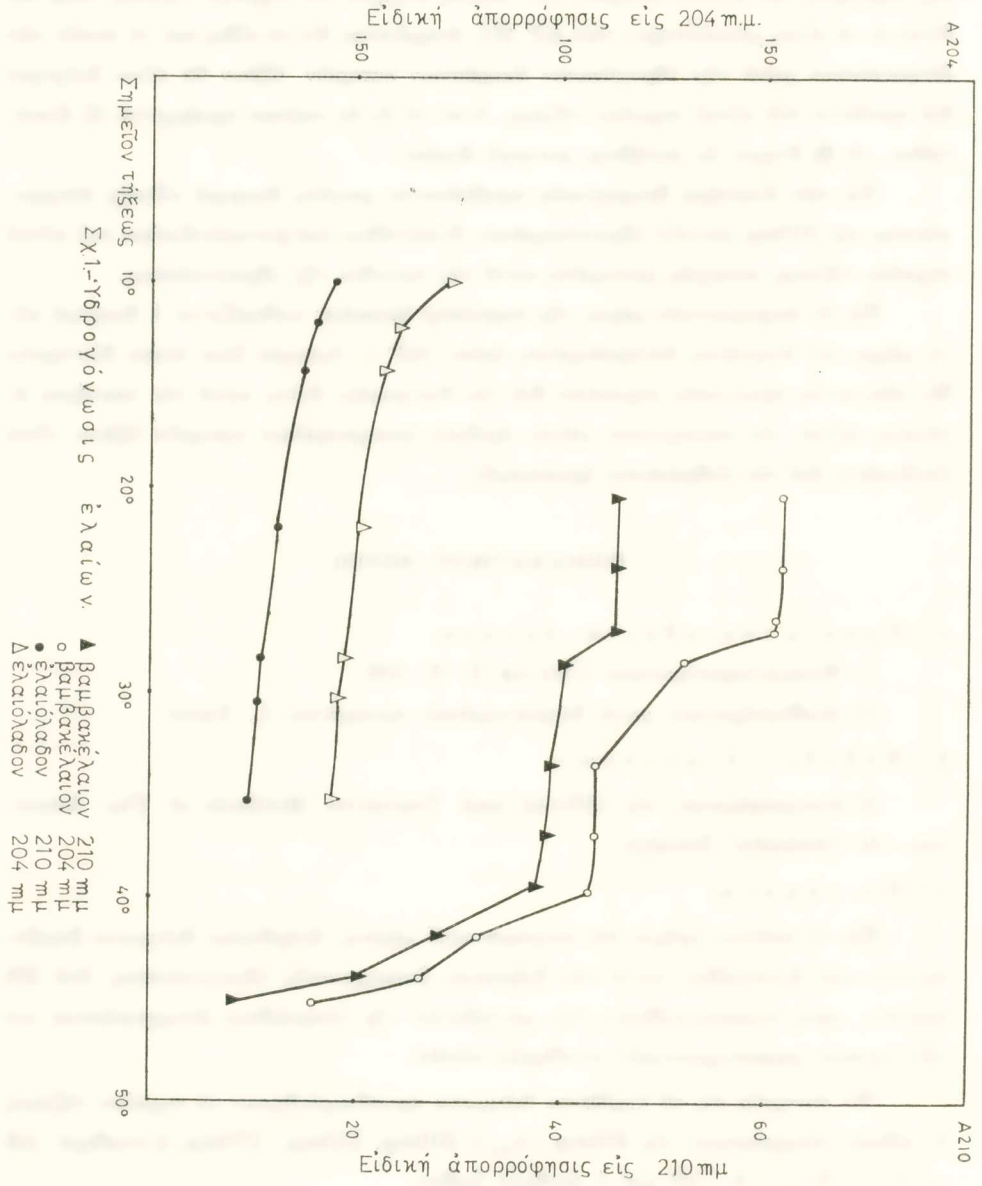
Αἱ ἀναγραφόμεναι εἰς Official and Tentative Methods of The American Oil Chemists' Society

γ') Περιράματα.

Εἰς τὸ πρῶτον τμῆμα τοῦ πειραματικοῦ μέρους, ἐλήφθησαν δείγματα βαμβακελαίου καὶ ἐλαιολάδου, κατὰ τὴν διάρκειαν βιομηχανικῆς ὑδρογονώσεως, ἀνὰ 20λ περίπου, πρὸς παρακολούθησιν τῶν μεταβολῶν τῆς ὑπεριώδους ἀπορροφήσεως καὶ τῶν λοιπῶν χαρακτηριστικῶν σταθερῶν αὐτῶν.

Ἐν συνεχείᾳ εἰς τὰ ληφθέντα δείγματα προσδιωρίσθησαν τὸ σημεῖον τήξεως, ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις εἰς 204mμ ( $A_{204}$ ), 210mμ, 233mμ, 270mμ, ἡ σταθερὰ  $\Delta K = A_{268} - (A_{262} - A_{274})/2$  καὶ ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου.

Ἡ παρατηρηθεῖσα μεταβολὴ τῆς εἰδικῆς ἀπορροφήσεως εἰς 204mμ καὶ 210mμ παρίσταται γραφικῶς συναρτήσῃ τοῦ σημείου τήξεως εἰς τὸ Σχ.1 καὶ τὰ λοιπὰ ἀποτελέσματα εἰς τὸν Πίνακα I.



Π Ι Ν Α Ξ Ι

Υδρογόνωσις βαμβακελατίου

|                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Σ.Τ. (α)         | 20,5   | 24,0   | 26,5   | 27,0   | 28,5   | 33,5   | 37,0   | 39,4   | 40,2   | 42,0   |
| A.I. (β)         | 101,1  | 101,0  | 100,8  | 100,1  | 94,07  | 88,98  | 74,16  | 69,20  | 65,5   | 56,3   |
| (γ)              | 1,4642 | 1,4642 | 1,4642 | 1,4640 | 1,4635 | 1,4629 | 1,4620 | 1,4615 | 1,4612 | 1,4610 |
| A <sub>288</sub> | 5,10   | 5,91   | 5,91   | 44,75  | 25,23  | 32,84  | 31,02  | 20,38  | 5,73   | 1,36   |
| A <sub>270</sub> | 4,21   | 3,71   | 3,71   | 2,35   | 0,878  | 0,900  | 0,851  | 0,598  | 0,273  | 0,177  |
| ΔΚ (*)           | 679    | 596    | 596    | 225    | 26     | 24     | 24     | 23     | 0      | -11    |

Υδρογόνωσις λαλιολάδου

|                  |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Σ.Τ. (α)         | 10,0   | 12,1   | 14,5   | 22,0   | 28,5   | 30,5   | 35,20  | 35,5   |
| A.I. (β)         | 81,7   | 79,40  | 78,23  | 75,26  | 73,18  | 72,91  | 72,78  | 71,84  |
| (γ)              | 1,4619 | 1,4619 | 1,4618 | 1,4612 | 1,4610 | 1,4600 | 1,4600 | 1,4600 |
| A <sub>288</sub> | 2,97   | 6,11   | 6,31   | 3,96   | 2,21   | 1,86   | 1,66   | 1,64   |
| A <sub>270</sub> | 1,044  | 0,315  | 0,276  | 0,198  | 0,151  | 0,133  | 0,134  | 0,130  |
| ΔΚ               | 143    | 10     | 12     | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      |

(α) Σημείον τήξεως.

(β) Αριθμός ιαδίου.

(γ) Δείκτης διαθλάσεως εις 40° C.

(\*) Αι τιμαί τῆς ΔΚ × 1000.

Εἰς τὸ δεύτερον τμήμα τοῦ πειραματικοῦ μέρους καθωρίσθη στατιστικῶς ἡ διακύμανσις τῆς εἰδικῆς ἀπορροφῆσεως εἰς 204mμ καὶ 210mμ καὶ τῶν λοιπῶν χαρακτηριστικῶν σταθερῶν βιομηχανικῶς ὑδρογονωθέντων δειγμάτων ἐλαιολάδου, βαμβακελαίου καὶ σογελαίου (Πίναξ II).

## Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι

## Δείγματα ὑδρογονωμένου βαμβακελαίου

| α/α | Σ. Τήξ. | A <sub>204</sub> | A <sub>210</sub> | A <sub>212</sub> | A <sub>233</sub> | A <sub>270</sub> | ΔΚ  | Δ. Διαθλ. 40° C. |
|-----|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----|------------------|
| 1.  | 34,5    | 131,20           | 50,00            | 43,75            | 79,68            | 2,75             | 535 | 1,4635           |
| 2.  | 34,5    | 97,03            | 39,95            | 32,60            | 58,50            | 2,51             | 430 | 1,4630           |
| 3.  | 40,3    | 107,20           | 32,16            | 15,93            | 3,18             | 0,906            | 147 | 1,4616           |
| 4.  | 34,4    | 98,92            | 40,46            | 32,97            | 44,97            | 2,63             | 540 | 1,4630           |
| 5.  | 39,5    | 99,61            | 26,35            | 14,44            | 2,50             | 0,796            | 128 | 1,4618           |
| 6.  | 41,5    | 81,92            | 20,61            | 12,15            | 2,64             | 0,644            | 95  | 1,4618           |
| 7.  | 47,9    | 39,31            | 10,01            | 6,68             | 1,63             | 0,297            | 15  | —                |

## Δείγματα ὑδρογονωμένου ἐλαιολάδου

| α/α | Σ. Τήξ. | A <sub>204</sub> | A <sub>210</sub> | A <sub>212</sub> | A <sub>233</sub> | A <sub>270</sub> | ΔΚ | Δ. Διαθλ. 40° C. |
|-----|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----|------------------|
| 1.  | 35,4    | 58,02            | 10,2             | 7,02             | 1,17             | 0,105            | 0  | 1,4605           |
| 2.  | 37,0    | 44,51            | 10,74            | 7,05             | 2,00             | 0,119            | 0  | 1,4605           |
| 3.  | 35,0    | 55,20            | 9,72             | 6,56             | 1,10             | 0,087            | 2  | 1,4600           |
| 4.  | 34,2    | 53,10            | 9,63             | 7,08             | 1,02             | 0,070            | 14 | 1,4605           |
| 5.  | 34,5    | 45,80            | 9,16             | 6,59             | 1,83             | 0,110            | 0  | 1,4605           |
| 6.  | 34,5    | 52,40            | 9,85             | 6,99             | 1,27             | 0,114            | 0  | 1,4603           |
| 7.  | 35,0    | 51,10            | 10,59            | 7,60             | 2,04             | 0,122            | 5  | 1,4605           |
| 8.  | 34,4    | 49,50            | 9,58             | 7,03             | 1,15             | 0,102            | 8  | 1,4603           |
| 9.  | 33,8    | 51,40            | 10,03            | 6,78             | 1,35             | 0,097            | 4  | 1,4604           |

## Δείγματα ὑδρογονωμένου σογελαίου

| α/α | Σ. Τήξ. | A <sub>204</sub> | A <sub>210</sub> | A <sub>212</sub> | A <sub>233</sub> | A <sub>270</sub> | ΔΚ  | Δ. Διαθλ. 40° C. |
|-----|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----|------------------|
| 1.  | 41,5    | 85,62            | 30,54            | 16,92            | 3,18             | 0,795            | 380 | 1,4630           |
| 2.  | 40,0    | 91,36            | 34,52            | 18,32            | 2,95             | 0,680            | 410 | 1,4632           |

## Μαγειρικὰ λίπη

| α/α     | Σ. Τήξ. | A <sub>204</sub> | A <sub>210</sub> | A <sub>212</sub> | A <sub>233</sub> | A <sub>270</sub> | ΔΚ  | Δ. Διαθλ. 40° C. |
|---------|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----|------------------|
| 1. (*)  | 40,8    | 49,4             | 10,92            | 6,68             | 3,11             | 0,237            | 4   | 1,4608           |
| 2. (**) | 40,2    | 108,0            | 28,80            | 17,28            | 5,18             | 0,785            | 103 | 1,4620           |

(\*) Ἐξ ἐλαιολάδου (Φυτίνη).

(\*\*) Ἐκ βαμβακελαίου (Παλμίνη).



## ΣΧΟΛΙΑ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Ἡ παρακολούθησις συνήθους βιομηχανικῆς ὑδρογονώσεως (Σχ.1) ἀπέδειξεν, ὅτι διὰ προῖον ὠρισμένου σημείου τήξεως ὑπάρχει μεγάλη διαφορά τῆς εἰδικῆς ἀπορροφήσεως εἰς 204mμ καὶ 210mμ μεταξὺ βαμβακελαίου καὶ ἐλαιολάδου. Ἡ διαφορά αὕτη εἶναι τόσο σημαντικὴ, ὥστε τὸ ὑδρογονωμένον βαμβακέλαιον σ.τ. 42° ἐμφανίζει ὑπερδιπλασίαν εἰδικὴν ἀπορρόφησιν ἀπὸ τὸ ὑδρογονωμένον ἐλαιόλαδον σ.τ. 35°, 5. Διὰ νὰ ἀποκτήσῃ τὸ βαμβακέλαιον εἰδικὴν ἀπορρόφησιν ἴσην πρὸς τὴν τοῦ ἐλαιολάδου, πρέπει τὸ σημεῖον τήξεως αὐτοῦ νὰ φθάσῃ τοὺς 48° (Πίναξ II).

Αἱ ἀρχικαὶ αὐταὶ παρατηρήσεις ἐπεβεβαιώθησαν καὶ ἐκ τοῦ στατιστικοῦ μέρους (Πίναξ II), ἐκ τοῦ ὁποίου διεπιστώθη, ὅτι ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις τῶν ὑδρογονωμένων φυτικῶν ἐλαίων σ.τ. 35 - 42° κυμαίνεται μεταξὺ 81,9 - 131,2 εἰς 204mμ καὶ 20,6 - 50,0 εἰς 210mμ, τοῦ δὲ ὑδρογονωμένου ἐλαιολάδου σ.τ. 33,8 - 37°, 0 μεταξὺ 44,5 - 58 εἰς 204mμ καὶ 9,2 - 10,7 εἰς 210mμ. Μαγειρικὰ λίπη, παρασκευασθέντα ἐξ ἀμιγυῶς ἐλαιολάδου ἢ βαμβακελαίου, παρουσιάζουν εἰδικὴν ἀπορρόφησιν εἰς τὴν περιοχὴν 204 - 210mμ (Πίναξ II) εὐρισκομένην ἐντὸς τῶν ὡς ἄνω καθορισθέντων ὁρίων.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι, διὰ μετρήσεως τῆς εἰδικῆς ἀπορροφήσεως εἰς 204mμ, 210mμ καὶ τοῦ σημείου τήξεως, δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν τὰ ἐξ ἀμιγυῶς ἐλαιολάδου παρασκευαζόμενα δι' ὑδρογονώσεως μαγειρικὰ λίπη καὶ μαργαρίνας, διότι προσθήκη ὑδρογονωμένων φυτικῶν ἐλαίων εἰς ἀναλογία 10 - 20% καθίσταται ἀμέσως ἀντιληπτὴ ἐκ τῆς ὑπερβάσεως τῶν ἀνωτέρω ὁρίων.

Ἐκ τῶν λοιπῶν σταθερῶν ὁ δείκτης διαθλάσεως εἰς 40° κυμαινόμενος μεταξὺ 1,4616 - 1,4635 εἰς τὰ ὑδρογονωμένα φυτικὰ ἔλαια σ. τ. 35 - 40° καὶ μεταξὺ 1,4600 - 1,4605 εἰς ὑδρογονωμένα ἐλαιόλαδα σ.τ. 33,8 - 37° δύναται νὰ χρησιμοποιοθῇ ὡς ἐν ἐπὶ πλεόν στοιχεῖον διὰ τὴν διάκρισιν τῶν ὡς ἄνω λιπαρῶν ὑλῶν.

Ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις εἰς 233mμ αὐξάνει κατὰ τὰ πρῶτα στάδια τῆς ὑδρογονώσεως καὶ μάλιστα τόσο περισσότερο ὅσον πλουσιώτερον εἶναι τὸ χρησιμοποιούμενον ἔλαιον εἰς πολυακόρεστα λιπαρὰ ὀξέα, ἐν συνεχείᾳ δέ, δι' ὑδρογονώσεως τῶν καταλυτικῶς σχηματισθέντων συζυγῶν συστημάτων, ἐλαττοῦται λαμβάνουσα τιμὰς, διὰ προϊόντα σ.τ. 35 - 40°, μικρότερας τῶν ἀρχικῶν. Αὕτη δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν διάκρισιν ἐλαφρῶς ὑδρογονωθέντων φυτικῶν ἐλαίων, σ.τ. 30 - 35°, ἐξ ἀντιστοίχων προϊόντων λαμβανομένων δι' ἀναμίξεως ὑδρογονωμένων φυτικῶν ἐλαίων ὑψηλοῦ σημείου τήξεως μετὰ ἐξηυγενισμένων τοιούτων.

Ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις εἰς 270mμ καὶ ἡ σταθερὰ ΔΚ παρουσιάζουν συνεχῆ ἐλάττωσιν κατὰ τὴν πρόοδον τῆς ὑδρογονώσεως. Πάντως ἡ τελικὴ τιμὴ τῆς ΔΚ εἶναι συνήθως μεγαλυτέρα τοῦ 15 διὰ τὰ ὑδρογονωμένα φυτικὰ ἔλαια, ἐνῶ εἰς τὰ ὑδρογονωμένα ἐλαιόλαδα κυμαίνεται περὶ τὸ μηδέν.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Schweizerisches Lebensmittelbuch. Vierte Ausgabe 1937, S. 84.
- 2) Ε. ΣΥΝΟΔΙΝΟΣ και Ζ. ΚΩΝΣΤΑΣ : Πρακτικά 'Ακαδημίας 'Αθηνών **32**, 493 (1957).
- 3) Ε. ΣΥΝΟΔΙΝΟΣ: Διάκρισις φυσικοῦ ἐλαιολάδου ἀπὸ ἐτέρων ἐλαίων φασματοφωτομετρικῶς. Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορίᾳ 1964.
- 4) Α. ΝΙΝΝΗΣ καὶ Μ. ΝΙΝΝΗ : Πρακτικὰ 'Ακαδημίας 'Αθηνῶν **31**, 97 (1956).
- 5) Α. ΝΙΝΝΗΣ καὶ Μ. ΝΙΝΝΗ : Πρακτικὰ 'Ακαδημίας 'Αθηνῶν **33**, 403 (1958).
- 6) Α. ΝΙΝΝΗΣ καὶ Μ. ΝΙΝΝΗ : Πρακτικὰ 'Ακαδημίας 'Αθηνῶν **39**, 473 (1964).
- 7) Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. R. T. HOLMAN, W. O. LUNDBERG and T. MALKIN Vol. 4, 229, 1957.
- 8) 'Ελληνικὸς Κῶδιξ Τροφίμων.

## S U M M A R Y

A method based on short wave ultraviolet spectrophotometry in combination with melting point determinations is described in this paper for the distinction of hydrogenated olive oils from the hydrogenated vegetable oils.

Thus hydrogenated olive oils with melting points 33,8° up to 37,0° have shown an absorptivity ( $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ ) 44,5 up to 58,0 at 204 mμ and 9,2 up to 10,7 at 210 mμ. On the contrary, the hydrogenated vegetable oils with melting points 35,0° up to 42° have shown an absorptivity 81,9 up to 131,2 at 204 mμ and 20,6 up to 50,0 at 210 mμ.

The proposed method can be used for the distinction of margarines and other edible fats manufactured from olive oils in respect of those being produced by using as raw materials other vegetable oils.