

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.— Συστατικά τινά τοῦ ἀσαπωνοποιήτου μέρους τῶν λιπαρῶν ὑλῶν τοῦ γάλακτος ($\lambda_{\max.}$) 282mμ, ὑπὸ Δ. Ν. Νιννῆ καὶ Μ. Δ. Νιννῆ*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Τὸ λίπος τοῦ γάλακτος, τὸ λαμβανόμενον διὰ τήξεως ἐκ τοῦ νωποῦ βουτύρου, παρουσιάζει χαρακτηριστικὸν ὑπεριώδες φάσμα, $\lambda_{\max.}$ εἰς 233mμ, 268mμ, 280mμ, 316mμ, καὶ 345mμ (1). Τὰ ἐμφανιζόμενα μέγιστα ὀφείλονται εἰς τὴν παρουσίαν συζυγῶν διενοϊκῶν, τριενοϊκῶν καὶ πολυενοϊκῶν λιπαρῶν ὀξέων (2). Τὰ συνήθη λίπη καὶ ἔλαια δὲν περιέχουν συζυγῆ ἀκόρεστα λιπαρὰ ὀξέα καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν ἐμφανίζουσι χαρακτηριστικὰ μέγιστα εἰς τὴν περιοχὴν αὐτήν.

Ἡ περιεκτικότης τοῦ λίπους τοῦ γάλακτος εἰς συζυγῆ πολυακόρεστα λιπαρὰ ὀξέα καθωρίσθη ἐπὶ τῆς βάσει τῆς ὑπεριώδους ἀπορροφήσεως, διὰ χρησιμοποίησεως δειγμάτων ληφθέντων ἐκ προσφάτου γάλακτος δι' ἐργαστηριακῆς ἀποκορυφώσεως (1).

Κατὰ τὴν παραλαβὴν τοῦ λίπους ἐκ τοῦ γάλακτος διὰ διαφόρων μεθόδων ἐκχυλίσεως ἐμφανίζονται σημαντικαὶ διαφοραὶ εἰς τὸ φάσμα, ἐξαρτώμεναι ἐκ τῆς χρησιμοποίησεως μεθόδου (3). Αἱ μεγαλύτεραι διαφοραὶ παρουσιάζονται μεταξὺ τοῦ ἐκ νωποῦ βουτύρου διὰ τήξεως λαμβανομένου καὶ τοῦ δι' ἐκχυλίσεως δι' αἰθέρος ἐκ γάλακτος παραλαμβανομένου λίπους.

Ἀντικείμενον τῆς παρούσης ἐργασίας εἶναι ἡ συστηματικὴ ἔρευνα τῶν ἀνωτέρω διαφορῶν, ἥτις ὠδήγησεν εἰς τὴν ἀπομόνωσιν ἐκ τοῦ γάλακτος ἐνώσεων χαρακτηριστικῆς ὑπεριώδους ἀπορροφήσεως ($\lambda_{\max.}$ 282mμ).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1) Χρησιμοποιηθέντα ὄργανα:

- α) Φασματοφωτόμετρον ὑπεριώδους φωτὸς UNICAM S. P. 500.
- β) Φασματοφωτόμετρον ὑπερύθρου φωτὸς τύπου INFRACORD.
- γ) Συσκευαὶ ἐκχυλίσεως SOXHLET μετ' ἐσμυρισμάτων.

* L. N. NINNIS and M. L. NINNI, *Constituents of Unsaponifiable Portion of Milk Lipids* ($\lambda_{\max.}$ 282 mμ).

2) Χρησιμοποίηθη ἴσαι χημικὰ ὕλαι:

- α) Βενζίνη σ.ζ. 40 - 60 διὰ φασματοφωτομετρίαν, διαπερατότης εἰς στοιβάδα 10m.m. 90% εἰς 233mμ καὶ 100% εἰς 270mμ.
- β) Διαιθυλαιθέρ ἀπηλλαγμένος ὑπεροξειδίων.
- γ) Θεικὸν νάτριον ἄνυδρον.
- δ) Γῆ διατόμων ἐκχυλισθεῖσα δι' αἰθέρος.

3) Χρησιμοποίηθη ἴσαι μέθοδοι:

α) Προσδιορισμὸς λίπους εἰς τὸ γάλα κατὰ SOXHLET (3). Ἐντὸς ἰγδίου περιέχοντος 10 γρ. κοινοποιημένου θεικοῦ νατρίου φέρονται 5,0 ml ἐκ τοῦ πρὸς ἐξέτασιν γάλακτος καὶ ἀναμειγνύονται καλῶς. Ἐν συνεχείᾳ προστίθενται 5,0 γρ. γῆς διατόμων, ἀναμειγνύονται ἐκ νέου καὶ τὸ σύνολον μεταφέρεται ποσοτικῶς εἰς συσκευὴν SOXHLET. Πρὸς ἐκχύλισιν χρησιμοποιεῖται βενζίνη ἢ διαιθυλαιθέρ. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἐκχύλισεως ὁ διαλύτης ἐκδιώκεται εἰς ρεῦμα ἀζώτου καὶ μετὰ τὴν ψῦξιν ζυγίζεται καὶ καθορίζεται ἡ περιεκτικότης τοῦ γάλακτος εἰς λίπος. Μετὰ ταῦτα ἡ παραληφθεῖσα ποσότης λίπους διαλύεται εἰς βενζίνην φασματοφωτομετρίας, μεταφέρεται εἰς ὄγκομετρικὴν φιάλην 50,0 ml καὶ συμπληροῦται ὁ ὄγκος διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύτου. Τὸ διάλυμα αὐτὸ χρησιμεύει διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς εἰδικῆς ἀπορροφήσεως $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ τοῦ λίπους.

β) Προσδιορισμὸς λίπους κατὰ Gottlieb-Röse (4).

γ) Χρωματογραφία λεπτοῦ στρώματος. Ἐχρησιμοποιήθησαν πλακίδια, φέροντα λεπτὸν στρώμα ἐκ πυριτικοῦ ὀξέος (silica gel) ἄνευ γύψου, πάχους 0,25m.m., ἐνεργοποιηθέντα διὰ θερμάνσεως εἰς 120° ἐπὶ δώρον. Τὰ χρωματογραφήματα ἀνεπτύχθησαν διὰ χρησιμοποίησεως μείγματος βενζίνης: αἰθέρος (9:1). Ἡ ἐμφάνισις τῶν κηλίδων ἐγένετο διὰ χρησιμοποίησεως γενικῶν ἀντιδραστηρίων, ὡς οἱ ἀτμοὶ ἰωδίου καὶ τὸ χρωμοθεικὸν ὀξύ, καὶ εἰδικῶν, ὡς τριχλωριούχον ἀντιμόνιον καὶ τὸ μείγμα ὀξικοῦ ἀνυδρίτου καὶ θεικοῦ ὀξέος (5).

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΤΙΝΩΝ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΛΙΠΟΥΣ

Ἡ σύγκρισις τῶν χρησιμοποιουμένων μεθόδων διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ λίπους εἰς τὸ γάλα, διεξήχθη ἐπὶ μεγάλης ποσότητος γάλακτος προβάτου, ἐκ τῆς ὁποί-

ας παρήχθησαν κατά βιομηχανικόν τρόπον άφρόγαλα, νωπών βούτυρον και άπισχνα-
θέν γάλα.

Πειράματα επί τοῦ πλήρους γάλακτος.

Ἡ περιεκτικότης εἰς λίπος τοῦ πλήρους γάλακτος προσδιορισθεῖσα δι' έκχυ-
λίσεως κατά SOXHLET διά βενζίνης εύρέθη ἴση πρὸς 7,30%. Τὸ έξικμασθέν φυσίγγιον,
ύποβληθὲν εἰς συμπληρωματικὴν έκχύλισιν δι' αἰθέρος, απέδωκε μικρὰν ποσότητα
λιπαρῶν ὑλῶν ἴσην πρὸς 0,108%. Διὰ τῆς μεθόδου Gottlieb-Röse ἡ περιεκτικότης
εἰς λίπος εύρέθη ἴση πρὸς 7,51%.

Ἐκ τῶν ληφθέντων φασμάτων άπορροφήσεως άπεδείχθη ὅτι τὸ άρχικόν διά βεν-
ζίνης έκχύλισμα έχει φάσμα άπορροφήσεως τελείως διάφορον τοῦ συμπληρωματικοῦ
δι' αἰθέρος έκχυλίματος (Σχ.1). Οὕτω τὸ διά βενζίνης έκχύλισμα (Σχ.1) παρουσιάζει
 $\lambda_{max.}$ εἰς 230mμ, 270mμ, 280mμ, 316mμ, 345mμ, $E_{1cm}^{1\%}$ 11, 77-0, 95-0, 83-0, 11-
0, 027 και $\lambda_{min.}$ εἰς 217mμ, 263mμ, 277mμ, 312mμ, ένῶ τὸ δι' αἰθέρος $\lambda_{max.}$ εἰς 282mμ
($E_{1cm}^{1\%} = 17, 77$) και $\lambda_{min.}$ εἰς 256mμ. Τὸ διά τῆς μεθόδου Gottlieb-Röse πα-
ραληφθὲν έκχύλισμα έχει φάσμα παρόμοιον πρὸς τὸ διά βενζίνης έκχύλισμα $\lambda_{max.}$
εἰς 233mμ, 270mμ, 280mμ, 316mμ, 345mμ, $E_{1cm}^{1\%}$ 11, 67-1, 07-1, 00-0, 13-0, 028
και $\lambda_{min.}$ εἰς 217mμ, 263mμ, 277mμ, 312mμ.

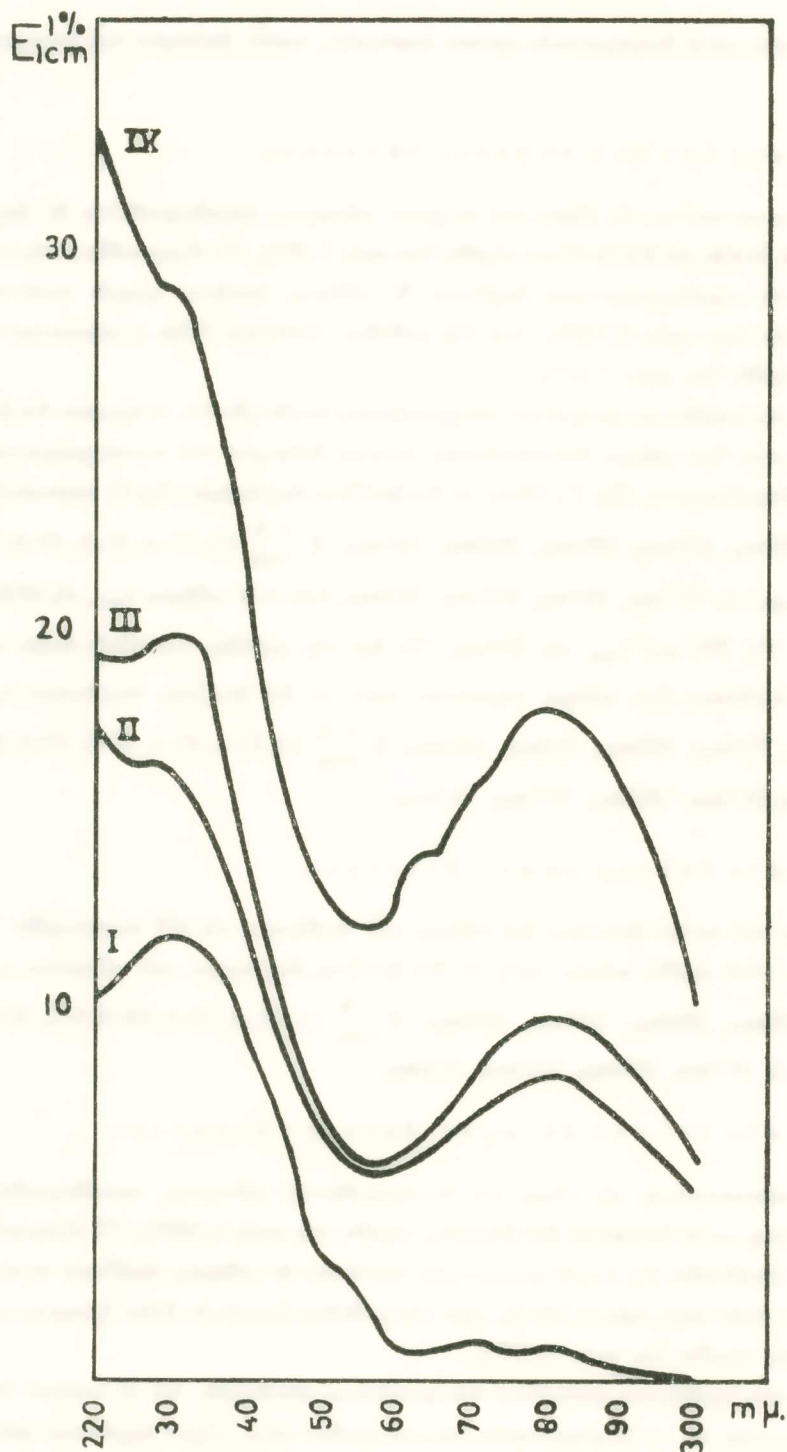
Πειράματα επί τοῦ νωποῦ βουτύρου.

Τὸ εκ τοῦ νωποῦ βουτύρου διά τήξεως και διηθήσεως εἰς 45° παραληφθὲν λί-
πος εἶχε τὸ αὐτὸ σχεδὸν φάσμα πρὸς τὸ διά βενζίνης έκχύλισμα τοῦ γάλακτος $\lambda_{max.}$
230mμ, 269mμ, 280mμ, 317mμ, 345mμ, $E_{1cm}^{1\%}$ 11, 91-0, 72-0, 60-0, 072, -0, 025
και $\lambda_{min.}$ εἰς 217mμ, 263mμ, 277mμ, 312mμ.

Πειράματα επί τοῦ άπισχναθέντος γάλακτος.

Ἡ περιεκτικότης εἰς λίπος τοῦ άπισχναθέντος γάλακτος, προσδιορισθεῖσα
δι' εκχύλίσεως κατά SOXHLET διά βενζίνης, εύρέθη ἴση πρὸς 0,088%. Τὸ έξικμασθέν
φυσίγγιον, ύποβληθὲν εἰς συμπληρωματικὴν εκχύλισιν δι' αἰθέρος, απέδωκε ποσότη-
τα λιπαρῶν ὑλῶν ἴσην πρὸς 0,324%. Διὰ τῆς μεθόδου Gottlieb-Röse ἡ περιεκτικό-
της εἰς λίπος εύρέθη ἴση πρὸς 0,377%.

Ἐκ τῶν ληφθέντων φασμάτων άπορροφήσεως άπεδείχθη, ὅτι αἱ λιπαραὶ ὕλαι,
αἱ παραμένουσai εἰς τὸ βιομηχανικῶς άποκορυφωθὲν γάλα, εἶχον παρόμοιον φάσμα



Σχ. 1.— (I) έκχύλισμα πλήρους γάλακτος διά βενζίνης, (II) έκχύλισμα άπισχνανθέντος γάλακτος διά βενζίνης, (III) συμπληρωματικόν έκχύλισμα δι' αιθέρος άπισχνανθέντος γάλακτος, (IV) συμπληρωματικόν έκχύλισμα δι' αιθέρος πλήρους γάλακτος.

πρὸς τὸ τῶν λιπαρῶν ὑλῶν τοῦ συμπληρωματικοῦ δι' αἰθέρος ἐκχυλίσματος πλήρους γάλακτος (Σχ.1).

Ἐκχύλισμα βενζίνης, λ_{\max} . 282m μ , ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 8,17$) καὶ λ_{\min} . 256m μ .

Ἐκχύλισμα αἰθέρος, λ_{\max} . 282m μ , ($E_{1\text{cm}}^{1\%} 9,86$) καὶ λ_{\min} . 256m μ .

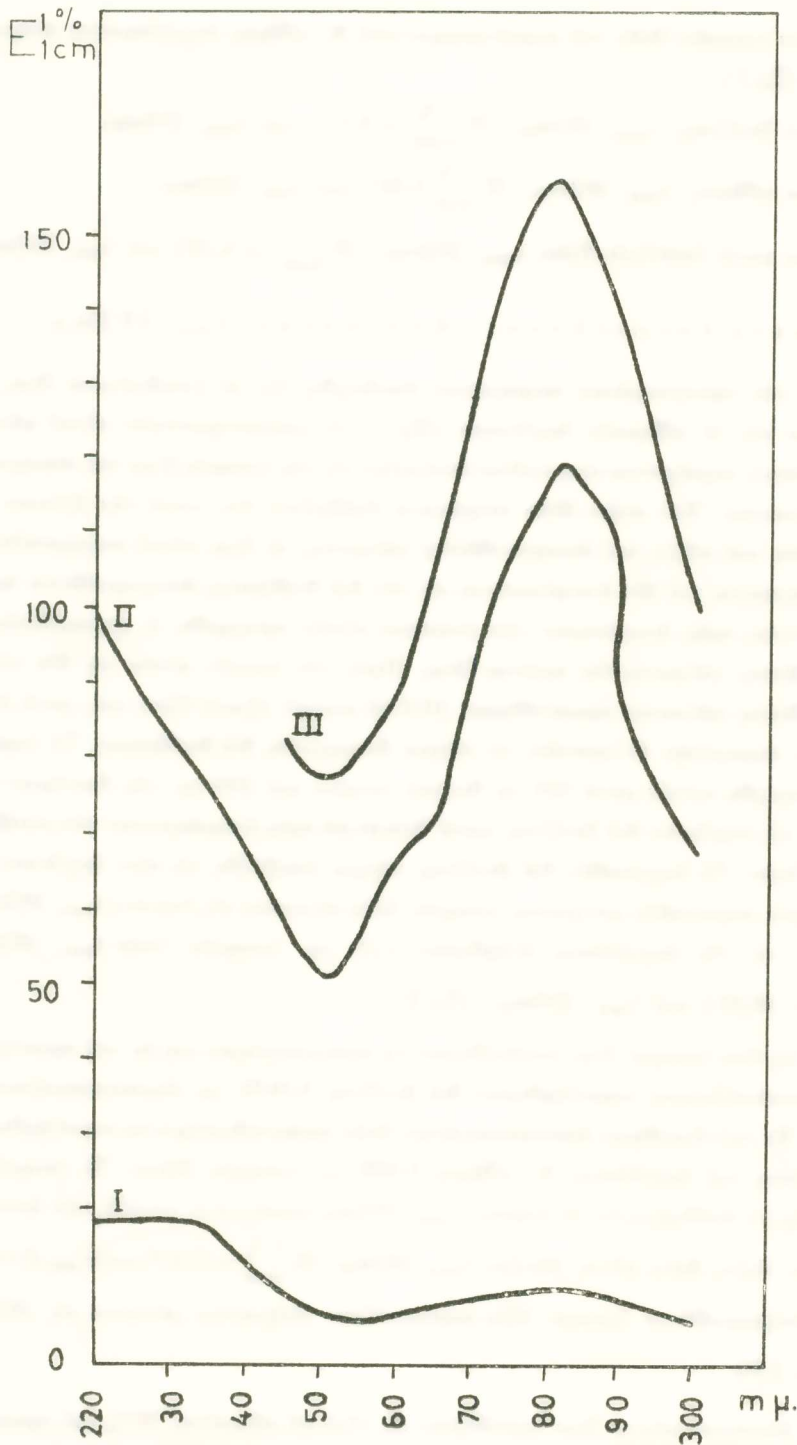
Ἐκχύλισμα κατὰ Gottlieb-Röse λ_{\max} . 282m μ , ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 4,56$) καὶ λ_{\min} . 256m μ .

Περίγραμμα ἀπομόνωσης τῶν ἐνώσεων λ_{\max} . 282 m μ .

Ἐκ τῶν προηγουμένων πειραμάτων ἀπεδείχθη, ὅτι αἱ λιποδιαλυταὶ ὕλαι, αἱ παρέχουσαι εἰς τὸ αἰθερικὸν ἐκχύλισμα (Σχ.1) τὸ χαρακτηριστικὸν αὐτοῦ φάσμα (λ_{\max} . 282m μ), περιέχονται εἰς μεγάλην ἀναλογίαν εἰς τὰς λιπαρὰς ὕλας τοῦ ἀπισχανθέντος γάλακτος. Ἐπὶ πλέον ἄλλα πειράματα ἀπέδειξαν, ὅτι, κατὰ τὴν ὀξύνισιν δι' ὀξικοῦ ὀξέος καὶ πῆξιν τοῦ ἀπισχανθέντος γάλακτος, αἱ ὕλαι αὐταὶ συγκρατοῦνται ἐπὶ τοῦ πηγματος καὶ δὲν ἀνευρίσκονται εἰς τὸν διὰ διηθήσεως ἀποχωρισθέντα ὄρον. Ὡς ἐκ τούτου πρὸς ἀπομόνωσιν τῶν ἐνώσεων αὐτῶν προεκρίθη ἡ χρησιμοποίησις ἀπισχανθέντος γάλακτος ὡς πρώτης ὕλης. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν εἰς δύο λίτρα ἀπισχανθέντος γάλακτος προσετέθησαν 10,0 ml πυκνοῦ ὀξικοῦ ὀξέος καὶ, μετὰ ἀνάμειξιν καὶ παραμονὴν 15 λεπτῶν, τὸ πῆγμα διεχωρίσθη διὰ διηθήσεως. Τὸ ληφθὲν πῆγμα ἀνείχθη καλῶς μετὰ 500 γρ. θεικοῦ νατρίου καὶ 200 γρ. γῆς διατόμων καὶ ὑπεβλήθη εἰς ἐκχύλισιν διὰ βενζίνης κατὰ SOXHLET πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν συνήθων λιπαρῶν ὑλῶν. Τὸ ἐκχυλισθὲν διὰ βενζίνης πῆγμα ὑπεβλήθη εἰς νέαν ἐκχύλισιν δι' αἰθέρος πρὸς παραλαβὴν μείγματος λιπαρῶν ὑλῶν πλουσίου εἰς ἐνώσεις λ_{\max} . 282m μ . Πράγματι ἐκ τῆς ἐκχυλίσεως ἐλήφθησαν 1,19 γρ. λιπαρῶν ὑλῶν λ_{\max} . 282m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 10,05$) καὶ λ_{\min} . 256m μ . (Σχ.2).

Αἱ ὡς ἄνω λιπαραὶ ὕλαι ὑπεβλήθησαν εἰς σαπωνοποίησιν καὶ ἐκ τοῦ προκύψαντος σαπωνοδιαλύματος παρελήφθησαν διὰ βενζίνης 0,0181 γρ. ἀσαπωνοποίητων ὑλῶν (6). Ἐκ τοῦ ἐλευθέρου ἀσαπωνοποίητων ὑλῶν σαπωνοδιαλύματος παρελήφθησαν δι' ὀξύνσεως καὶ ἐκχυλίσεως δι' αἰθέρος 0,068 γρ. λιπαρῶν ὀξέων. Τὸ ὑπεριῶδες φάσμα (Σχ.2) ἀπέδειξεν, ὅτι αἱ ἐνώσεις λ_{\max} . 282m μ περιέχονται μεταξὺ τῶν ἀσαπωνοποίητων ὑλῶν, διότι αὐταὶ ἔδειξαν λ_{\max} . 282m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 119,9$) καὶ λ_{\min} . 251m μ , ἐνῶ τὰ ἀποχωρισθέντα λιπαρὰ ὀξέα παρουσιάζουν ἀσήμαντον μέγιστον εἰς 282m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2,6$).

Αἱ ἀσαπωνοποίητοι ὕλαι διελύθησαν εἰς 50,0 ml αἰθανόλης 90% καὶ προσετέ-



Σχ. 2.— (I) αίθριον έγχύσιμα άπισχνανθέντος γάλακτος, (II) άσπιωνοποίητοι έλαι του έγχύσιματος, (III) άσπιωνοποίητοι έλαι μετά την άπομάκρυνση των στερινών.

θησαν 50,0 ml διαλύματος διγλιτονίνης 0,5% (7). Μετά τήν καθίζησιν καὶ τήν ἀπομάκρυνσιν τῶν στερινῶν διὰ διηθήσεως, παρελήφθησαν ἐκ τοῦ διηθήματος δι' αἰθέρος 0,0137 γρ. ἀσαπωνοποιητῶν ὑλῶν λ_{\max} . 282m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 156,9$) καὶ λ_{\min} . 251m μ , ἰσχυρῶς ἀκορέστων λ_{\max} . 494m μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 466,1$).

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΛΕΠΤΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Αἱ ἄνευ στερινῶν ἀσαπωνοποιητοὺς ὕλαι 0,0137 γρ. διελύθησαν εἰς 1,0 ml βενζίνης καὶ διὰ μικροσιφωνίου ἐτοποθετήθησαν ἐπὶ πλακιδίου μετὰ λεπτοῦ στρώματος κηλίδες τῶν 10 μ l, ἐν συνεχείᾳ τὸ χρωματογράφημα ἀνεπτύχθη διὰ μείγματος βενζίνης:αιθέρος (9:1), μέχρις ὅτου τὸ μέτωπον τοῦ διαλύτου ἀνῆλθεν εἰς ὕψος 165m.m. Μετὰ τήν ἐξάτμισιν τοῦ διαλύτου αἱ κηλίδες ἐνεφανίσθησαν δι' ἀτμῶν ἰωδίου ἢ κατόπιν ψεκασμοῦ διὰ χρωμοθειικοῦ ὀξέος καὶ θερμάνσεως (5). Διὰ τῶν γενικῶν αὐτῶν ἀντιδραστηρίων, ὑπὸ τὰς χρησιμοποιηθείσας πειραματικὰς συνθήκας, ἐνεφανίσθησαν ἐξ κηλίδες Rf 0,00-0,03-0,07-0,28-0,45-0,60, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ τέσσαρες πρῶται παρουσιάζουσι ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον, λόγῳ τοῦ ὅτι περιέχουσι τὰς ὑπὸ ἔρευναν ἐνώσεις. Ἐκ τῶν κηλίδων αὐτῶν ἡ Rf 0,28 ἀντιδρᾷ ἐν ψυχρῷ μετὰ χρωμοθειικοῦ ὀξέος, πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος, τριχλωριούχου ἀντιμονίου, φωσφορομολυβδαίνικοῦ ὀξέος, παρέχουσα χαρακτηριστικὰς κυανοϊώδεις χρώσεις καὶ ἐν θερμῷ δι' ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου μετὰ θειικοῦ ὀξέος παρέχουσα ἀνοικτὴν κυανοπρασίνην χρῶσιν (5). Αἱ λοιπαὶ κηλίδες, Rf 0,00-0,03-0,07 δὲν ἀντιδρῶν ἐν ψυχρῷ διὰ τῶν ἀνωτέρω ἀντιδραστηρίων, πλην τῆς ἀκινήτου, ἥτις ἀντιδρᾷ ἑλαφρῶς, καὶ ἐν θερμῷ δι' ἀντιδραστηρίου ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου μετὰ θειικοῦ ὀξέος παρέχουσι ἰσγινερύθρους χρώσεις παρομοίας πρὸς τὰς τῶν στερινῶν.

Ἐπιπέδης ἀπορρόφησις τῶν διὰ χρωματογραφίας λεπτοῦ στρώματος διαχωρισθεῶν ἐνώσεων. Διὰ τὸν διαχωρισμὸν ἐχρησιμοποιήθη ἡ προηγουμένη περιγραφεῖσα τεχνικὴ καί, πρὸς λήψιν ἐπαρκῶς ποσότητος ἐνώσεων διὰ τήν φασματοφωτομέτρησιν, ἐτοποθετήθησαν ἐν παραλλήλῳ ἐπὶ τῆς χρωματογραφικῆς πλακίδου δέκα κηλίδες τῶν 20 μ l ἐκ τοῦ πρὸς χρωματογράφησιν διαλύματος. Μετὰ τήν ἀναπτύξιν τοῦ χρωματογραφήματος καὶ τήν τελείαν ἐξάτμισιν τοῦ διαλύτου ἀναπτύξεως, ἀπεξέστη ἐκ τοῦ πλακιδίου ὁ περιέχων τήν ὑπὸ ἔρευναν ἐνώσιν τομεὺς ἐντὸς ποτηρίου περιέχοντος αἰθέρα, πρὸς ἔκλουσιν αὐτῆς. Τὸ ληφθὲν διάλυμα διηθήθη, ὁ αἰθὴρ ἐξεδιώχθη εἰς ρεῦμα ἀζώτου καὶ τὸ ληφθὲν ὑπόλειμμα διαλυθὲν εἰς 50,0ml βενζίνης ὑπεβλήθη εἰς φασματοφωτομέτρησιν. Τὸ φάσμα ἀπορρόφσεως καὶ τῶν τεσσ-

σάρων κηλίδων ἦτο ὅμοιον λ_{\max} . 282m μ καὶ λ_{\min} . 251m μ , παρ' ὅλον ὅτι ἐκάστη κηλὶς ἀνήκει εἰς διάφορον ἔνωσιν.

Ἐπεὶ ῥοθ ρ ο ς ἀ π ο ρ ρ ό φ η σ ι ς τῶν διὰ χρωματογραφίας λεπτοῦ στρώματος διαχωρισθεισῶν κηλίδων. Διὰ χρησιμοποίησεως τῆς αὐτῆς τεχνικῆς ἐξ ἑκατὸν κηλίδων τῶν 20 μ ἐλήφθη αἰθερικὸν διάλυμα τῶν κηλίδων $Rf=0,285$ καὶ τῆς ἀκίνητου $Rf=0,00$. Τὸ διάλυμα ἐκάστης κηλίδος συνεπυκνώθη μέχρις ὄγκου μιᾶς σταγόνας περίπου καὶ αὕτη μετεφέρθη διὰ σταγονομέτρου ἐπὶ μικρᾶς ποσότητος βρωμιούχου καλίου. Μετὰ τὴν τελείαν ἐξάτμισιν τοῦ αἰθέρος διὰ θερμάνσεως εἰς ρεῦμα ἀζώτου, τὸ βρωμιούχον κάλιον ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν παρασκευὴν πλακιδίου καταλλήλου διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὑπερύθρου φάσματος τῆς οὕτω ἀπομονωθείσης ὕλης. Ἐκ τῶν κηλίδων ἡ μὲν $Rf=0,285$ ἔδωκε μέγιστα ἀπορροφήσεως εἰς 3,4 μ , 5,8 μ , 6,3 μ , 6,7 μ , 6,85 μ , 7,65 μ , 11,4 μ , 13,4 μ , 14,5 μ , ἡ δὲ ἀκίνητος $Rf=0,00$ εἰς 2,85 μ , 3,4 μ , 5,85 μ , 6,9 μ , 7,3 μ , 13,8 μ .

Ἐκ τοῦ ὑπερύθρου φάσματος ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ σύνταξις τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εἶναι διάφορος, εἰδικῶς δὲ ἡ ἀκίνητος κηλὶς περιέχει ἐλεύθερα ὕδροξύλια (δόνησις 2,85 μ). Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἐπεξηγοῦν τὴν χρωματογραφικὴν συμπεριφορὰν τῶν ἐνώσεων αὐτῶν.

ΣΧΟΛΙΑ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Ἐκ τῆς μελέτης τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως, τῶν ἐκ νωποῦ βουτύρου διὰ τήξεως παραλαμβανομένων λιπαρῶν ὑλῶν, τῶν ἐκ πλήρους γάλακτος διὰ βενζίνης κατὰ SOXHLET ἐκχυλιζομένων λιπαρῶν ὑλῶν καὶ τῶν κατὰ τὴν συμπληρωματικὴν δι' αἰθέρος ἐκχύλισιν παραλαμβανομένων λιπαρῶν ὑλῶν (Σχ.1), ἀποδεικνύεται, ὅτι τὸ γάλα περιέχει ἐνώσεις τινάς, διαλυτὰς εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες, χαρακτηριστικῆς ὑπεριώδους ἀπορροφήσεως (λ_{\max} . 282m μ). Αἱ ὕλαι αὐταὶ δὲν ἀνευρίσκονται εἰς τὸ λίπος τοῦ νωποῦ βουτύρου, μὴ παραλαμβανόμεναι ἐκ τοῦ γάλακτος κατὰ τὴν βιομηχανικὴν ἀποκορύφωσιν αὐτοῦ καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀνευρίσκονται εἰς τὰς λιπαρὰς ὕλας τοῦ ἀπισγανθέντος γάλακτος. Ἐκ τούτου αἱ ἐνώσεις αὐταὶ παραλαμβάνονται ποσοτικῶς κατὰ τὴν δι' αἰθέρος ἐκχύλισιν αὐτοῦ, ἐνῶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας μὴ πολικοὶ διαλύται, ὡς ἡ βενζίνη, ἐλαχίστην ποσότητα ἐκ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν παραλαμβάνουν.

Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ, καίτοι διαλυταὶ εἰς βενζίνην, κυκλοεξάνιον κ.λ., δὲν παραλαμβάνονται ὑπ' αὐτῶν ἐκ τοῦ γάλακτος, διότι πιθανώτατα εἰς τὸ γάλα εὐρίσκονται ὑπὸ τὴν μορφήν χαλαρῶν ἐνώσεων μετὰ πρωτεϊνῶν, ἵνα δὲ παραληφθοῦν ἐξ αὐτῶν, πρέπει ὁ χρησιμοποιηθησόμενος διάλυτης, ἐκτὸς τῆς διαλυτότητος, νὰ ἔχη ἐπιπροσθέτως τὴν ἰκανότητα διασπάσεως τῶν ἐνώσεων αὐτῶν.

Αί ενώσεις αὐταὶ λ_{\max} . 282 μ καὶ λ_{\min} . 251 μ περιέχονται εἰς μεγάλην ἀναλογίαν μεταξὺ τῶν ἀπηλλαγμένων στερινῶν, ἀσαπωνοποιήτων συστατικῶν τῶν λιπαρῶν ὑλῶν τοῦ ἀπισχανθέντος γάλακτος (Σχ.2). Ἐξ αὐτῶν διὰ χρωματογραφίας λεπτοῦ στρώματος, ἐν συνδυασμῶι πρὸς ὑπέρυθρον καὶ ὑπεριώδη φασματοφωτομετρίαν, ἀπεδείχθη ὅτι αἱ ἀσαπωνοποιήτοι ὕλαι περιέχουν τοῦλάχιστον τέσσαρας ενώσεις, Rf 0,00-0,03-0,07-0,28, ἐκάστη δὲ ἐξ αὐτῶν ἐμφανίζει λ_{\max} . 282 μ καὶ λ_{\min} . 251 μ .

Ἐκ τῶν ενώσεων αὐτῶν, ἡ περιεχομένη εἰς τὴν κηλῖδα Rf 0,28 παρέχει χρωστικὰς ἀντιδράσεις ὁμοίας πρὸς τὰς τῶν οὐμπικινονῶν καὶ τῶν βιταμινῶν K (5β), διαφέρει ὅμως αὐτῶν τόσον εἰς τὸ ὑπεριώδες ὅσον καὶ εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα. Οὕτω αἱ οὐμπικινόναι παρουσιάζουν λ_{\max} . 272 μ , λ_{\max} 405 μ , λ_{\min} 237 μ (8) καὶ αἱ βιταμῖναι K λ_{\max} . 243 μ , λ_{\max} . 249 μ , λ_{\max} . 260 μ , λ_{\max} . 270 μ , λ_{\max} . 325 μ (9). Ἐπὶ πλέον εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα δὲν ὑπάρχουν αἱ χαρακτηριστικαὶ δονήσεις τῶν οὐμπικινονῶν εἰς 6,05 (κινόνη), εἰς 7,94 μ καὶ 9,14 μ (αιθερικαὶ ὁμάδες).

Αἱ λοιπαὶ κηλῖδες Rf 0,00-0,03-0,07 παρουσιάζουν ὡσαύτως λ_{\max} . 282 μ καὶ λ_{\min} . 251 μ , διαφέρουν δὲ εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα ἀπορροφήσεως καὶ εἰς τὰς χρωστικὰς ἀντιδράσεις. Οὕτω δὲν ἀντιδροῦν ἐν ψυχρῷ ψεκαζόμεναι διὰ χρωμοθεικοῦ ὀξέος, διὰ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος, διὰ φωσφορομολυβδαινικοῦ ὀξέος καὶ διὰ τριχλωριούχου ἀντιμονίου. Διὰ θερμάνσεως τῶν πλακιδίων, μετὰ τὸν ψεκασμὸν, αἱ κηλῖδες παρέχουν χρώσεις, εἰδικῶς δὲ δι' ἀντιδραστηρίου ὀξικοῦ ἀνυδρίτου μετὰ θεικοῦ ὀξέος παρέχουν ἰσγινερόθρους χρώσεις παρομοίας πρὸς τὰς τῶν στερινῶν.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται τὸ συμπέρασμα, ὅτι αἱ διαχωρισθεῖσαι ενώσεις περιέχουν τὴν αὐτὴν χρωμοφόρον ὁμάδα, λ_{\max} . 282 μ καὶ λ_{\min} . 251 μ , πιθανῶς ὑποκατεστημένον ἀρωματικὸν πυρῆνα (δονήσεις 6,3 μ , 6,7 μ , 6,85 μ , 11,44 μ) καρβονυλικὴν ὁμάδα (5,8 μ), διαφέρουν δὲ ὡς πρὸς τοὺς λοιποὺς ὑποκαταστάτας, δηλαδὴ πλευρικὰς ἀλύσεις καὶ ὑδροξύλια. Οὕτω ἡ ἀκίνητος κηλὶς ἐμφανίζει τὴν μεγαλύτεραν περιεκτικότητα εἰς ἐλεύθερα ὑδροξύλια (2,9), ὅπερ συμφωνεῖ καὶ πρὸς τὴν χρωματογραφικὴν συμπεριφορὰν τῶν ενώσεων αὐτῶν.

Ἰπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας δὲν ἀπεμονώθησαν ἐκ τῶν ἀσαπωνοποιήτων ὑλῶν τοῦ βουτύρου ἀνάλογοι ενώσεις.

Ἡ ἐργασία συνεχίζεται διὰ τὴν ἀπομόνωσιν εἰς καθαρὰν κατάστασιν μεγαλύτερων ποσοτήτων ἐκ τῶν ενώσεων αὐτῶν πρὸς καθορισμὸν τῆς συντάξεως αὐτῶν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) A. LEMBKE und W. KAUFMANN : Milchwissenschaft **9**, 113 (1954).
- 2) G.A. GARTON : J. Lipid Research **4**, 237 (1963).
- 3) Α. Ν. ΝΙΝΝΗΣ και Μ. Α. ΝΙΝΝΗ (ὕπὸ ἀνακρίσεως).
- 4) Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists 9th Ed. 1960 p. 190.
- 5) EGON STAHL : Dünnschicht Chromatographie 1962 S. 497, b) S. 243.
- 6) Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist's Society Ca 6b-53.
- 7) W.H. SHAW and J.P. JEFFERIES : Analyst **78**, 514 (1953).
- 8) R.A. MORTON et al. : Helv. Chim. Acta XII, 248, 2343 (1958).
- 9) R.A. MORTON : The Application of Absorption Spectra to the Study of Vitamins Hormones and Coenzymes, 2nd Ed. 1942, p. 124.

S U M M A R Y

The Ultraviolet Spectra of lipids, extracted from cow, sheep or goat milk by different methods, show clearly that the milk contains compounds with an absorption peak near 282 m μ .

Thin layer chromatography on silica gel, in combination with I.R. and U.V. spectrophotometry, proved that the unsaponifiable portion of skim milk contains at least four compounds with an absorption peak at 282 m μ and a minimum at 251 m μ (cyclohexane).

The aforementioned compounds were not found in the unsaponifiable portion of butter lipids.
