

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ — Ἡ περιεκτικότητα τῶν ἐλληνικῶν ἐλαιολάδων εἰς τοκοφερόλην καὶ ἡ σημασία αὐτῆς εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τῶν νοθεύσεων τούτου, ὑπὸ *Δ. Νιννῆ, Μ. Νιννῆ, Ἀρ. Χατούπη καὶ Ἐμμ. Βουδούρη* \*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Ἡ περιεκτικότητα τῶν λιπαρῶν ὑλῶν εἰς τοκοφερόλην<sup>1</sup> ἐκτὸς τῆς βιολογικῆς σημασίας κέκτηται καὶ ἀναλυτικὴν, διότι τὰ φυτικῆς προελεύσεως, ἐξαιρουμένου τοῦ κοκολίπους καὶ τοῦ ἐλαιολάδου, εἶναι πλούσια εἰς τοκοφερόλην (300-1600 μg/gr.), ἐνῶ τὰ ζωικά, μεταξὺ τῶν ὁποίων τὸ λίπος τοῦ γάλακτος, εἶναι πτωχὰ (15-50 μg/gr.) (2,5). Ὡς ἐκ τούτου ἡ νόθευσις τοῦ βουτύρου διὰ λιπαρῶν ὑλῶν φυτικῆς προελεύσεως ἀνιχνεύεται διὰ προσδιορισμοῦ τῆς περιεκτικότητος εἰς τοκοφερόλην. Ἡ μέθοδος αὕτη εὐρίσκει ἐφαρμογὴν καὶ εἰς τὰ προϊόντα τοῦ γάλακτος (τυρός, γάλα εἰς κόνιν κλπ.) (1, 2, 3, 5).

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται ἡ σημασία τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς τοκοφερόλης εἰς τὸ ἐλαιολάδον διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς γνησιότητος τούτου, δεδομένου ὅτι ἡ προσθήκη σπορελαίων εἰς ἀναλογία 10% ἀναμένεται νὰ αὐξάνῃ τὴν μέσσην περιεκτικότητα αὐτοῦ εἰς τὸ διπλάσιον.

Διὰ τὴν ἐπιτυχῆ ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου εἰς τὸν τρέχοντα ἔλεγχον ἀπαιτεῖται ταχεῖα καὶ ἀκριβῆς μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς τοκοφερόλης.

Ἡ ὑπὸ τῶν Mahon καὶ Chapman (2) προταθεῖσα μέθοδος συγκεντρώνει τὰ πλεονεκτήματα ταῦτα<sup>1</sup>, ἐκ τούτου δὲ ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὸν ἔλεγχον τοῦ βουτύρου καὶ τῶν προϊόντων τοῦ γάλακτος.

Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην καθορίζονται τὰ ὄρια διακυμάνσεως εἰς τοκοφερόλην ἐπὶ γνησίων δειγμάτων ἐλαιολάδου διαφόρων περιοχῶν τῆς Ἑλλάδος ἐσοδείας 1960-61, εὐγενῶς παραχωρηθέντων ὑπὸ τοῦ Ὑπουργείου Ἐμπορίου, ὡς καὶ ἐπὶ διαφόρων σπορελαίων πρὸ καὶ μετὰ τὴν ὑδρογόνωσιν αὐτῶν. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν προσδιορισμῶν ἀναγράφονται εἰς τοὺς πίνακας I καὶ II.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

α) Χρησιμοποιηθέντα ὄργανα.

1) Φασματοφωτόμετρον Unicam SP. 600.

\* L. NINNIS, MARIA NINNIS, AR. CHATZUPIS and EMM. VOUDOURIS, *Tocopherol content of Greek olive oils and its use in detecting adulteration.*

<sup>1</sup> Ὑπὸ τὸν ὄρον τοκοφερόλη νοεῖται τὸ σύνολον τῶν τοκοφερολῶν ὡς προσδιορίζεται ἐκ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ἐκπεφρασμένον εἰς ἰσοδύναμον α-D-τοκοφερόλην.

- 2) Σωλήνες óπτικῆς ἀπορροφῆσεως διαμέτρου  $1/2$ .  
 3) Διαχωριστικαὶ χορᾶναι μετὰ στροφίγγων Teflon.

β) Χρησιμοποιοθεῖσαι ὕλαι.

- 1) α-D-τοκοφερόλη Hofman La-Roche.  
 2) β-καροτίνιον » »  
 3) 2,2' διπυριδιλίον E. Merck Darmstadt.

γ) Μέθοδος ἀναλύσεως.

Ἡ ὑπὸ τῶν J. H. Mahon καὶ R. A. Chapman (2) προταθεῖσα μέθοδος ὡς ἐφηρομόσθη εἰς τὴν συλλογικὴν μελέτην τοῦ E. S. Windham. (1) Αὕτη βασιζέται εἰς διάλυσιν τοῦ ἐλαίου ἐντὸς καθαροῦ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος, ἀπομάκρυνσιν τῶν χρωστικῶν ὑλῶν καὶ τῆς βιταμίνης A δι' ἀναταράξεως μετὰ θεικοῦ ὀξέος 60% v/v, προσθήκην ἀλκοολικοῦ διαλύματος  $Fe_2Cl_6$  καὶ ἀλκοολικοῦ διαλύματος 2,2' διπυριδιλίου.

Ἡ προκύπτουσα ἐγχρωμος ἔνωσις τοῦ δι' ἀντιδράσεως ἐκ τῆς ὀξειδώσεως τῆς τοκοφερόλης σχηματισθέντος δισθενοῦς σιδήρου μετὰ τοῦ 2,2' διπυριδιλίου φωτομετρεῖται εἰς 515 mμ. Ἡ παρουσία καροτινίων, μὴ ἀπομακρυνομένων δι' ἀναταράξεως μετὰ θεικοῦ ὀξέος, λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν διὰ μετρήσεως τῆς ὀπτικῆς ἀπορροφῆσεως εἰς 440 mμ καὶ 515 mμ διαλύματος καροτινίων εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα μετὰ κατεργασίαν παρομοίαν πρὸς τὴν ἐφαρμοζομένην εἰς τὸν πραγματικὸν προσδιορισμόν. Ἐκ τῶν μετρήσεων ὑπολογίζεται ὁ συντελεστῆς  $\frac{A_{440}}{A_{515}}$  ὅστις χρησιμοποιεῖται εἰς τὰ πραγματικὰ πειράματα διὰ τὸν ὑπολογισμόν καὶ ἀφαίρεσιν τῆς συμβολῆς τῶν καροτινίων εἰς 515 mμ ἐκ τῆς μετρήσεως τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς 440 mμ.

Τὰ πρότυπα διαλύματα τῆς α-D-τοκοφερόλης τὰ ὅποια χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν χάραξιν τῆς ρυθμιστικῆς γραμμῆς τοῦ ὄργάνου, ὑφίστανται κατεργασίαν κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον μετὰ  $H_2SO_4$ , ἵνα ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν καὶ ἀντισταθμισθοῦν τυχλόν προϊόντα ἀντιδράσεως τῆς τοκοφερόλης μετὰ τοῦ ὀξέος τούτου.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ σπορέλαια πολλὰ δείγματα φυσικοῦ ἐλαιολάδου σχηματίζουν κατὰ τὴν ἀνατάραξιν μετὰ θεικοῦ ὀξέος θολώματα παρεμποδίζοντα τὸν προσδιορισμόν. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας προστίθεται μικρὰ ποσότης 0,2 γρ. ἀνύδρου  $Na_2SO_4$  καὶ ἐπακολουθεῖ διήθησις. Ἡ προσθήκη αὕτη δὲν ἐπηρεάζει τὰ ἀποτελέσματα τοῦ προσδιορισμοῦ ὡς ἀπεδείχθη δι' εἰδικῶν πειραμάτων κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου αὐτῆς.

Ἡ ὅλη ἐργασία διεξήχθη εἰς σκιερὸν χώρον ἀνευ χρησιμοποιήσεως ὄργάνων ἐξ ἀντιακτινικῆς ὑάλου.

## ΠΙΝΑΞ Ι.

Περιεκτικότης εις τοκοφερόλην ἑλληνικῶν ἐλαιολάδων ἑσοδείας 1960 - 61.

α/α	Στοιχεῖα δειγματος	Τοκοφερόλη μγ/gr.	α/α	Στοιχεῖα δειγματος	Τοκοφερόλη μγ/gr.
1	Σάμου	16,0	45	Εὐβοίας	62,1
2	Ἄρτης	16,7	46	Κεφαλληνίας	64,6
3	Λέσβου	22,1	47	Χανίων	67,6
4	Ἄρκαδίας	23,7	48	Καβάλας	67,6
5	Φωκίδος	26,0	49	Ζακύνθου	67,6
6	Κεφαλληνίας	27,2	50	Λέσβου	68,3
7	Μαγνησίας	28,4	51	Ἐβρου	68,9
8	Χανίων	28,5	52	Καβάλας	69,6
9	Φωκίδος	29,5	53	Σάμου	69,9
10	Δωδεκανήσου	30,8	54	Ἄρτης	70,8
11	Ἡρακλείου	31,8	55	Ἀχαΐας	71,9
12	Δωδεκανήσου	33,3	56	Αἰτωλ/νίας	73,1
13	Ρεθύμνης	33,0	57	Φωκίδος	73,6
14	Μεσσηνίας	33,6	58	Κορινθίας	74,2
15	Μαγνησίας	34,9	59	Λευκάδος	75,5
16	Χαλκιδικῆς	35,5	60	Λασιθίου	75,9
17	Εὐβοίας	38,3	61	Λέσβου	76,1
18	Ἡρακλείου	38,1	62	Καβάλας	77,9
19	Λευκάδος	39,3	63	Χανίων	78,4
20	Ρεθύμνης	42,0	64	Θεσπρωτίας	78,4
21	Ἀχαΐας	43,1	65	Ζακύνθου	78,8
22	Βοιωτίας	46,4	66	Ἡρακλείου	78,9
23	Κεφαλληνίας	47,2	67	Πρεβέζης	82,1
24	Ἀργολίδος	47,3	68	Βοιωτίας	82,3
25	Ζακύνθου	47,9	69	Κεφαλληνίας	83,2
26	Ἄρτης	48,4	70	Μεσσηνίας	84,1
27	Λακωνίας	48,6	71	Ροδόπης	85,5
28	Ἄττικῆς	48,9	72	Βοιωτίας	86,3
29	Ἄττικῆς	49,0	73	Ζακύνθου	87,0
30	Κορινθίας	49,0	74	Φωκίδος	88,0
31	Κυκλάδων	50,9	75	Πρεβέζης	89,1
32	Ἡλείας	52,2	76	Ἀργολίδος	90,5
33	Ρεθύμνης	52,8	77	Ζακύνθου	90,8
34	Ζακύνθου	53,7	78	Αἰτωλ/νίας	91,2
35	Ρεθύμνης	53,8	79	Κορινθίας	92,8
36	Ρεθύμνης	54,0	80	Ἡλείας	93,5
37	Φθιώτιδος	55,1	81	Ἐβρου	93,8
38	Αἰτωλ/νίας	57,6	82	Μαγνησίας	97,4
39	Λασιθίου	57,6	83	Κερκύρας	100,5
40	Φθιώτιδος	57,8	84	Λευκάδος	104,5
41	Χαλκιδικῆς	57,8	85	Θεσπρωτίας	116,8
42	Ἄρκαδίας	58,0	86	Κεφαλληνίας	126,4
43	Εὐβοίας	59,5	87	Κερκύρας	127,2
44	Μεσσηνίας	60,0			

## ΠΙΝΑΞ Π.

Περιεκτικότης εις τοκοφερόλην διαφόρων σπορελαίων.

α/α	Στοιχεῖα δείγματος	Τοκοφερόλη μg/gr.	Ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων
1	Πυρηνέλαιον ἐξηυγενισμένον	528,4	—
2	Πυρηνέλαιον »	532,8	—
3	Πυρηνέλαιον »	519,9	—
4	Πυρηνέλαιον παλαιόν	0	290
5	Ἄραβοσιτέλαιον (φύτρα)	1009,0	—
6	»	720,0	—
7	»	677,0	—
8	» παλαιόν	477,9	—
9	Φοινικοπυρηνέλαιον	0	—
10	»	0	—
11	Βαμβακέλαιον ἐξουδετερωθὲν	858,0	—
12	Τὸ ἀνωτ. δείγμα μετὰ πλήρη ἐξευγενισμόν	590,0	—
13	Βαμβακέλαιον	1241,0	—
14	Σογέλαιον ἐξηυγενισμένον	761,2	—
15	Τὸ ἀνωτέρω δείγμα μετὰ τὴν ὑδρογόνωσιν	678,6	—
16	Σογέλαιον ἐξηυγενισμένον	912,9	—
17	Σογέλαιον παλαιόν	183,1	196
18	Σογέλαιον ὑδρογονωμένον	748,0	—
19	Σησαμέλαιον	476,0	8
20	Ἐλαιόλαδον τυποποιημένον τοῦ ἐμπορίου	28,1	—
21	Ἐλαιόλαδον ἐξηυγενισμένον ἐμπορίου	42,8	—
22	Ἐλαιόλαδον ὑδρογονωμένον ἐμπορίου	91,0	—

## ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

$$\text{Μέση τιμὴ προσδιορισμῶν τοκοφερόλης } \bar{X} = 62,62$$

$$\text{Βαθμοὶ ἐλευθερίας} = 86$$

$$\text{Ἀριθμὸς παρατηρήσεων} = 87$$

$$\Sigma \chi^2 = 393941,88$$

$$\frac{(\Sigma \chi)^2}{87} = \frac{30533360,49}{87} = 350958,16$$

$$\Sigma(\chi)^2 - \frac{(\Sigma \chi)^2}{87} = 42983,72 \text{ (Διαφορὰ τετραγώνων)}$$

$$S^2 = \frac{42983,72}{86} = 499,81$$

$$S = \sqrt{499,81} = 22,35$$

Ὁρίον διακυμάνσεως διὰ πιστότητα 96% ( $\bar{X} \pm 2S$ ) (17,92 - 107,32).

## ΣΧΟΛΙΑ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Ἐκ τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων καὶ τῆς στατιστικῆς ἐπεξεργασίας αὐτῶν συνάγεται ὅτι ἡ περιεκτικότης τῶν ἑλληνικῶν ἐλαιολάδων, ἐσοδείας 1960 - 61, κυμαίνεται μεταξὺ 17,92 καὶ 107,32  $\mu\text{g}/\text{gr}$ . καὶ εἰς ἀναλογίαν 96% τῶν περιπτώσεων.

Μικρὸν ποσοστὸν, 5% τῶν ἐξετασθέντων δειγμάτων, δὲν περιεῖχεν οὐδόλως τοκοφερόλην. Τὰ δείγματα ταῦτα κατὰ κανόνα εἶχον ἠδὲξήμενην εἰδικὴν ἀπορρόφησιν εἰς 270 καὶ 230  $\text{m}\mu$  καὶ μεγάλον ἀριθμὸν ὑπεροξειδίων καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐθεωρήθησαν ἠλλοιωμένα καὶ δὲν ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψιν.

Ἡ ὀξειδωτικὴ ἀλλοίωσις τῶν ἐλαίων ἐκτὸς τῆς αὐξήσεως τῆς εἰδικῆς ἀπορροφήσεως εἰς 270 καὶ 230  $\text{m}\mu$  προκαλεῖ, ὡς εἶναι γνωστὸν, καὶ καταστροφὴν τῆς περιεχομένης τοκοφερόλης.

Ἐκ τοῦ πίνακος II καθίσταται φανερὸν ὅτι τὰ ἑλληνικῆς παραγωγῆς σπορέλαια ὡς καὶ τὰ ἐξ αὐτῶν παραγόμενα ὑδρογονωμένα λίπη περιέχουν μεγάλην ποσότητα τοκοφερόλης εἰς ἀναλογίαν 500  $\mu\text{g}/\text{gr}$ . καὶ ἄνω.

Ἀξιοσημείωτον εἶναι ὅτι τὸ ἐξηυγενισμένον πυρηνέλαιον περιέχει ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ ἐλαιόλαδον μεγάλην περιεκτικότητα τοκοφερόλης 500  $\mu\text{g}/\text{gr}$ . καὶ ἄνω, ἀνάλογον πρὸς τὴν παρατηρουμένην εἰς τὰ σπορέλαια.

Ἡ ἀντίδρασις Bellier ἀπέβη ἀρνητικὴ ἐξαιρουμένων τῶν δειγμάτων 71 καὶ 74 ἅτινα ἔδωσαν ἀσθενεστάτην θετικὴν ἀντίδρασιν.

Ἐκ τῶν ὡς ἄνω παρατηρήσεων συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι διὰ προσδιορισμοῦ τῆς τοκοφερόλης δυνάμεθα νὰ ἀνιχνεύσωμεν τὴν προσθήκην σπορελαίων καὶ ἐξηυγενισμένου πυρηνελαίου τόσον εἰς τὸ παρθένον ὅσον καὶ εἰς τὸ ἐξηυγενισμένον ἐλαιόλαδον. Ἡ ἀνίχνευσις δὲν ἐπιτυγχάνει ἐπὶ σπορελαίων τὰ ὅποια πρὸ τοῦ ἐξευγενισμοῦ τῶν εἶχον ὑποστῆ ἰσχυρὰν ὀξειδωτικὴν ἀλλοίωσιν ἢ ὀξειδωτικὴν ἐπεξεργασίαν.

Τέλος διὰ συνδυασμοῦ τῆς σταθεραῆς αὐτῆς μετ' ἄλλων ὡς ἡ περιεκτικότης εἰς πολυακόρεστα ὀξέα, ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις εἰς 270  $\text{m}\mu$ , ἡ φθοριοφωτομέτρησις κλπ., δύνανται νὰ καθορισθοῦν στενωτέρα κοινὰ ὄρια, ἐπιτρέποντα σαφεῖς γνωμάτευσιν ἐπὶ δυσκόλων τινῶν περιπτώσεων, δεδομένου ὅτι μεταξὺ αὐτῶν δὲν ὑπάρχει στατιστικὴ συσχέτισις.

## SUMMARY

The tocopherol content in 87 samples of genuine greek olive oils was determined by the method of Mahon and Chapman. The average content was 62,62  $\mu\text{g}/\text{gr}$  with the following 96% confidence limits 17,92 - 107,32  $\mu\text{g}/\text{gr}$ .

The vegetable oils and the refined olive kernel oils are all rich sources of tocopherol (range of about 300-1300  $\mu\text{g}/\text{gr}$ ). The adulteration of the olive oil by these oils can be detected from the tocopherol content.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E. S. WINDHAM, Journal of the Association of Official Agricultural Chemists 1957, 522.
2. J. H. MAHON and ROSS A. CHAPMAN, Anal. Chem. 1954, 1195.
3. C. ANGLIN, S. H. MAHON and R. A. CHAPMAN, J. Dairy Sci. **38**, 1089, 1955.
4. D. RUCCIA, Boll. Soc. Ital. Biol. sper. **19**, 1953, 397. (CA 1954, 13846b).
5. V. HELLSTROM and R. ANDERSON, Var. Foda **7**, 33, 1955. (CA 1956, 667h).

---

ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑ.— Περί τών κατά την 15ην και 22αν Μαρτίου 1962 σημειωθείσών λασποβορβών, ὑπὸ Λεων. Ν. Καραπιπέρη καὶ Ἄθαν. Τάταρη\*.

---

\* Θὰ δημοσιευθῆ κατωτέρω.