

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.—Ἐρευναι ἐπὶ μεθόδων προσδιορισμοῦ τῆς ὀξύτητος εἰς τὰ ἄλευρα*, ὑπὸ Γ. Πανοπούλου καὶ Ι. Μεγαλοικονόμου. Ἀνεκινώθη ὑπὸ κ. Γ. Ἰωακείμογλου.

Ἡ ἐν τοῖς ἀλεύροις παρατηρουμένη ὀξύτης εἶναι διττή: ὀξύτης ὀφειλομένη εἰς τὰ ἐνυπάρχοντα ὀξέα ἢ ἀκριβέστερον εἰς ὀξίνως ἀντιδρώσας ἐνώσεις καὶ ὀξύτης προερχομένη ἐκ τῆς ἐπιδράσεως ἐνζύμων τινῶν καὶ ἰδίᾳ τῆς φυτάσης (Phytase). Εἰδικῶς τὸ ἐνζυμον τοῦτο ἐπιδρῶν ἐπὶ τῶν ἐνυπαρχόντων ἐν τοῖς ἀλεύροις φωσφορικῶν ἀλάτων μετατρέπει ταῦτα εἰς ἄπαξ ὀξίνα, ὄν, ὡς γνωστόν, ἢ ἀντίδρασις εἶναι ὀξίνος. Ἐπομένως ἐκτὸς τοῦ κυριωτέρου τούτου συντελεστοῦ εἰς τὸ παρουσιαζόμενον ποσοστὸν τῶν ὀξέων σχηματίζονται καὶ ὀργανικὰ τοιαῦτα διὰ τῆς ἐνζυμωτικῆς ἐπιδράσεως ἐπὶ τινων συστατικῶν τῶν ἀλεύρων ἤτοι τῶν γλυκεριδίων καὶ τῶν ἀμινοξέων. Οὕτω κατὰ τὰς τελευταίως γενομένας παρατηρήσεις τοῦ E. K. Nelson¹ τὰ κυρίως ἐν τοῖς ἀλεύροις παρουσιαζόμενα ὀργανικὰ ὀξέα εἶναι, ὀξαλικὸν ὀξύ, ἐκτὸς δὲ τούτου εἰς μικρὰς ποσότητας, ἀκονιτικόν, μηλικόν, κιτρικόν καὶ μαλονικόν ὀξύ. Ἐπίσης οἱ A. Johnson καὶ Jossé Green² παρατήρησαν ὅτι ἡ αὔξησις τῆς ὀξύτητος κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν βουτυρικοῦ καὶ βαλεριανικοῦ ὀξέος.

Αἱ κυριώτεροι τῶν μέχρι σήμερον ἐφαρμοζομένων ἀναλυτικῶν μεθόδων στηρίζονται εἰς τὸ εἶδος τοῦ διαλύτου διὰ τὴν παραλαβὴν τοῦ συνόλου τῶν ὀξέων τοῦ ἀλεύρου. Ὡς τοιοῦτοι διαλύται χρησιμοποιοῦνται διεθνῶς μέχρι σήμερον τὸ ὕδωρ εἰδικῶς δὲ ἐν Ἑλλάδι ἀλκοόλη 85%. Κατὰ τὰς γενομένας παρατηρήσεις ἐν σχέσει μὲ τοὺς δύο ὡς ἄνω ἀναφερομένους διαλύτας παρατηροῦνται ὡς πρὸς τὸ ἀνευρισκόμενον ποσοστὸν ὀξύτητος ἰκαναὶ διαφοραί. Ἐπίσης ἢ διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀλκοόλης παραλαβῆ τῶν ὀξέων ἐφαρμοζομένη συμφώνως τῇ ἐπισήμῳ Ἑλληνικῇ μεθόδῳ ἀπαιτεῖ μακρὸν χρόνον (24 ὥρας) καὶ ἐπομένως αὕτη εἶναι δύσχρηστος εἰς περιπτώσεις, καθ' ὅσους ἐπέγει τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ἀναλύσεως. Συνεπῶς φρονοῦμεν ὅτι δύο εἶναι τὰ ἐρευνητέα σημεῖα διὰ τὴν ἀνέυρεσιν τῆς ἀκριβεστερας μεθόδου διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀξύτητος τῶν ἀλεύρων.

1. Πῶς δύναται τροποποιουμένη ἢ Ἑλληνικῇ ἐπίσημος μέθοδος νὰ παρέχῃ ἀκριβῆ ἀποτελέσματα ἐντὸς βραχείας χρονικοῦ διαστήματος.

2. Ποῖος εἶναι ὁ κατάλληλος διαλύτης διὰ τὴν παραλαβὴν τοῦ συνόλου τῶν ὀξέων παρέχων πάντοτε ἀποτελέσματα ἀκριβῆ.

Αἱ δύο ἐπίσημοι μέθοδοι ἐφαρμοζόμεναι διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀξύτητος ἐν τοῖς ἀλεύροις ἔχουσιν οὕτω:

* J. PANOPoulos und J. MEGALOOIKONOMOY.— Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung des Säuregrades von Mehlen.

¹ Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 50, 1931, σ. 153-156. S. Amer. Chim. Soc., 53, 1931, σ. 3046.

² Ἀναφέρεται κατὰ Nelson.

1. Μέθοδος δι' αλκοόλης 85%.—5 γρ. αλεύρου τίθενται ἐν φιάλῃ μετὰ πώματος, προστίθενται 25 κ.έ. αλκοόλης 85% καὶ ἀφίεται συχνάκις ἀναταρασσόμενον ἐπὶ 24ωρον. Ἐκ τοῦ ὑπερκειμένου διαυγοῦς ὑγροῦ λαμβάνονται 10 κ.έ. διὰ σιφωνίου, προστίθεται σταγῶν βάμματος κροκορρίζης καὶ ὄγκομετρεῖται διὰ 1/50 κανονικοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος ΚΟΗ. Τὰ καταναλωθένια κ.έ. ἐπὶ 0,049 πολλαπλασιαζόμενα δίδουσι τὴν ἐπὶ τοῖς % ὀξύτητα εἰς θεικὸν ὀξύ.

2. Μέθοδος με' διαλύτην τὸ ὕδωρ¹.—Ἡ μέθοδος αὕτη ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη ἐφαρμόζεται εἰς τὰ πλεῖστα τῶν Κρατῶν, ἐκτελεῖται δὲ οὕτω: 10 γρ. τοῦ πρὸς ἐξέτασιν αλεύρου τίθενται ἐντὸς φιάλης καὶ ἀναδεύονται μετὰ 100 κ.έ. ὕδατος μέχρις ὁμοιογενοῦς συστάσεως. Τὸ μίγμα ἀφίεται ἐπὶ μίαν ὥραν, διηθεῖται καὶ ὄγκομετροῦνται 50 κ.έ. ἐκ τοῦ διηθήματος με' δείκτην φαινολοφθαλεῖνην (3% εἰς αλκοόλην) διὰ 0,1 κανονικοῦ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου. Ὁ εὐρεθεὶς ἀριθμὸς διπλασιαζόμενος παρέχει τὸν βαθμὸν ὀξύτητος.

Πρῶτον ἐξητάσθη κατὰ πόσον ἡδύνατο νὰ τροποποιηθῇ ἡ ἐπίσημος Ἑλληνικὴ μέθοδος, ὥστε νὰ παρέχῃ ἀκριβῆ ἀποτελέσματα ἐντὸς βραχείου χρονικοῦ διαστήματος.

Ὁ κύριος συντελεστὴς διὰ τὴν ἐν αλκοόλῃ 85% διάλυσιν τῶν ὀξέων εἶναι ἡ θερμοκρασία, ἀποδεικνύεται δὲ ἐκ τοῦ κάτωθι πίνακος σειρᾶς προσδιορισμῶν, ὅτι ἀρκεῖ θερμοκρασία 30⁰ ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν, ἵνα παραληφθοῦν τὰ ἐν τῇ αλκοόλῃ διαλυόμενα ὀξέα μὴ οὔσης δυνατῆς τῆς διαλυτότητος τούτων εἰς βραχὺ χρονικὸν διάστημα, ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία εἶναι κατωτέρα τῶν 20⁰.

Ὁξύτης εἰς θεικὸν ὀξύ:

	μετὰ 24ωρον	μετὰ 1/2 ὥρ. εἰς 30 ⁰	μετὰ 1/2 ὥρ. εἰς 15 ⁰
1	0,098	0,098	0,080
2	0,083	0,083	0,073
3	0,063	0,063	0,054
4	0,061	0,061	0,050
5	0,058	0,058	0,048

Ἡ δευτέρα μέθοδος κατὰ τὴν ἄρτι ἐκδοθεῖσαν εἰδικὴν χημείαν ἐπὶ τῶν αλεύρων ὑπὸ Κ. Schmorl², ἣτις ἀναφέρεται ἐν τῷ συγγράμματι τοῦ Μ. Ρ. Neumann, εἶναι τροποποιημένη ὡς ἐξῆς: Ἀντὶ παραλαβῆς τοῦ αλεύρου μετὰ 100 κ.έ. ὕδατος φέρεται τὸ ἄλευρον εἰς ὄγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 κ.έ. καὶ συμπληροῦται δι' ὕδατος μέχρι τῆς χαραγῆς, συνεχιζομένης τῆς ἐργασίας ὡς ἀνωτέρω (2) ἀναφέρεται.

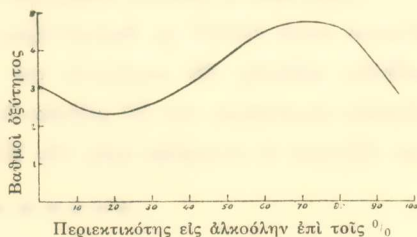
Διὰ τῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς ὀξύτητος με' διαλύτην τὸ ὕδωρ δὲν προσδιορίζεται ἡ πραγματικὴ ὀξύτης τοῦ αλεύρου, ἀλλὰ ὁ ἀνευρισκόμενος ἀριθμὸς, ἐξαρτώμενος ἐπίσης καὶ ἐκ τῆς θερμοκρασίας τοῦ διαλύτου, εἶναι μικρότερος ἢ μεγαλύτερος τοῦ πραγματικοῦ, καθ' ὅσον οἱ διαλυόμενοι ὑδατάνθρακες καταναλίσκουσι μέρος τοῦ

¹ Μ. Ρ. NEUMANN, Brotgetreide und Brot, Dritte Auflage, 1929, s. 105.

² Dr. K. SCHMORL, Mehlchemischer Lehrkursus, 1930.

αλκάλειως. Διὰ τῆς Ἑλληνικῆς ἐπισήμου μεθόδου ἐπίσης παρέχονται ἀποτελέσματα πολὺ μικρότερα τῶν διὰ τῆς ἄνω μεθόδου.

Κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ ὕδατος ὡς διαλύτου τὰ ἀποτελέσματα ἐπηρεάζονται σημαντικῶς καὶ ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ ἐν διαλύσει ἀνθρακικοῦ ὀξέος. Κατὰ τὰ ὑφ' ἑμῶν γενόμενα πειράματα τὸ σφάλμα δύναται νὰ ἀνέλθῃ εἰς 1 βαθμὸν ὀξύτητος περίπου ἐπὶ πλέον τοῦ πραγματικοῦ, ἐφ' ὅσον πρὸ τῆς χρησιμοποίησεως δὲν ἔχει διὰ βρασμοῦ ἐκδιωχθῆ τὸ ἀνθρακικὸν ὀξύ. Διὰ τὴν ἀνεύρεσιν τοῦ βαθμοῦ ὀξύτητος εἰργάσθημεν ὡς ἑξῆς: Εἰς σειρὰν φιαλῶν τῶν 200 κ.έ. περιεχουσῶν ἀνά 10 γρ. ἀλεύρου προσετέθησαν ἀνά 100 κ.έ. μίγματος ἀλκοόλης 96% καὶ ὕδατος ὑπὸ διαφόρου ἀναλογίας (μίγμα ἐκ 10 κ.έ. ἀλκοόλης 96% καὶ 90 κ.έ. ὕδατος, 20% καὶ 80% κλπ.). Αἱ φιάλαι παρέμειναν ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ μίαν ὥραν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου καὶ ἐκ τῶν διηθημάτων ἐλήφθησαν ἀνά 50 κ.έ. ἄτινα ὠγκομετρήθησαν διὰ 0,1 κανονικοῦ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου καὶ δεικτοῦ φαινολοφθαλεΐνης. Ἐν τῇ παρατιθεμένῃ καμπύλῃ ἀναγράφονται οἱ εὐρεθέντες βαθμοὶ ὀξύτητος. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων διεπιστώσαμεν ὅτι τὸ μέγιστον τῆς ὀξύτητος παρέχεται εἰς τὸ πείραμα, εἰς ὃ εἶχον προσετέθῃ 70 κ.έ. ἀλκοόλης 96%. Τούτου ἄπαξ παρατηρηθέντος ἐπανελήφθη τὸ πείραμα ἐπὶ σειρᾶς δειγμάτων ἀλεύρων, ἀπεδείχθη δὲ ὅτι ἐν τῇ πυκνότητι ταύτῃ τοῦ διαλύτου ἀνευρίσκειται ἡ μέγιστη τιμὴ. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὸ οἰνόπνευμα 70% διεισδύει εὐκολώτερον ἐντὸς τῶν κυττάρων τοῦ ἀλεύρου ἀπὸ οἰασδῆποτε ἄλλης πυκνότητος οἰνόπνευμα. Τοῦτο ἀπεδείξαμεν χρωματίσαντες οἰνόπνευμα διαφόρου πυκνότητος δι' εἰδικῆς χρωστικῆς οὐσίας καὶ μετὰ ἐμβροχὴν διὰ τὸ αὐτὸ χρονικὸν διάστημα διὰ τοῦ κεχρωσμένου οἰνοπνεύματος διαφόρου πυκνότητος παρατηρήσαντες μικροσκοπικῶς τὴν χρωσίν τῶν κυττάρων. Τὸ χρωμα εἶχεν εἰσχωρήσει χρωσθέντων τελείως τῶν ἀμυλοκόκκων τοῦ ἀλεύρου τοῦ διαβραχέντος ὑπὸ οἰνοπνεύματος 70%, ἐνῶ πάντα τὰ διαβραχέντα ὑπὸ ἄλλης πυκνότητος κεχρωσμένου οἰνοπνεύματος παρουσίαζον ἀτελῆ χρωσίν ἐν τοῖς ἀμυλοκόκκοις καὶ δὴ μόνον περιφερειακὴν τοιαύτην.



Ἐπομένως φρονοῦμεν ὡς λύσιν ἐπὶ τοῦ δευτέρου ζητήματος, ποῖος δηλαδή εἶναι ὁ κατάλληλος διαλύτης διὰ τὴν παραλαβὴν τοῦ συνόλου τῶν ὀξέων, ὅτι οὗτος εἶναι ἀλκοόλη 65-70%, ἐπειδὴ ἐντὸς τῶν ὀρίων τούτων ἡ διαφορὰ εἶναι ἐλαχίστη. Ἐπίσης διὰ χρησιμοποίησεως διαλύτου ἀποτελουμένου ἐκ μίγματος ὕδατος, ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος τὰ εὐρεθέντα ἀναλυτικὰ ἀποτελέσματα ἀπέδειξαν ὅτι ἡ προσθήκη αἰθέρος εἰς τὸ μίγμα τοῦτο δὲν παρέχει μεγαλύτεραν τιμὴν. Ἀποδειχθέντος οὕτω ἐκ τῆς παρατηρήσεως ἡμῶν ὅτι τὸ μέγιστον τῆς ὀξύτητος παρέχεται ὑπὸ ἀλκοόλης 70% εἰς σειρὰν προσδιορισμῶν προσετέθησαν αὐξουσὶ ποσότητες αἰθέρος ἀπὸ 1-5%, εὐρέθησαν δὲ τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα.

Συμπέρασμα. Ὁ διὰ τῆς ἐπισήμου Ἑλληνικῆς μεθόδου εὐρισκόμενος βαθμὸς ὀξύτητος παρέχεται ἀπολύτως ὁ αὐτὸς, ὅταν τὸ φιαλίδιον τὸ περιέχον τὸ πρὸς ἐξέτα-

σιν άλευρον μετὰ τῆς άλκοόλης 85 % τεθῆ εἰς λουτρὸν θερμοκρασίας 30° ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν ὑπὸ ἀνάδευσιν, τροποποιουμένης οὕτω τῆς μεθόδου, ὥστε τὰ οὕτω λαμβανόμενα ἀποτελέσματα νὰ συμπίπτουν ἀπολύτως μὲ τὰ μετὰ 24ωρον παρεχόμενα τοιαῦτα.

Περαιτέρω διὰ τὴν ἀνέυρεσιν τῆς ὀξύτητος τῶν ἀλεύρων προτείνομεν, ὅπως ὁ προσδιορισμὸς ἐκτελεῖται ὡς ἐξῆς: 10 γρ. ἀλεύρου τίθενται εἰς φιάλην τῶν 200 κ.έ. προστίθενται 100 κ.έ. μίγματος ἀποτελουμένου ἀπὸ 70 κ.έ. άλκοόλης 96° καὶ 30 κ.έ. ὕδατος ἀπηλλαγμένου ἀνθρακικοῦ ὀξέος καὶ ἀφίεται ἡ φιάλη εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 20-30° ἐπὶ μίαν ὥραν ὑπὸ ἀνάδευσιν 50 κ.έ. τοῦ διηθηήματος ὄγκομετροῦνται διὰ 0,1 κανονικοῦ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου καὶ δείκτην φαινολοφθαλεΐνην. Ὁ εὐρεθεις ἀριθμὸς διπλασιαζόμενος παρέχει τὸν ζητούμενον βαθμὸν ὀξύτητος.

Ἐμφότεραι αἱ μέθοδοι παρέχουσι σταθερὰ ἀποτελέσματα διαφέροντα διὰ τὸ αὐτὸ ἄλευρον κατὰ 0,0294 γρ. θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ τοῖς %. Δοθέντος ὅμως ὅτι αἱ ὡς ἄνω δύο μέθοδοι πιθανῶς δὲν παρέχουσι τὴν ὑπὸ οἰανδήποτε μορφήν ὀλικὴν ὀξύτητα τοῦ ἀλεύρου συνιστῶμεν τὴν (2) μέθοδον δι' οἰνοπνεύματος 70° παρέχουσαν τὴν μεγαλύτεραν ὀξύτητα ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν Ἑλληνικὴν τοιαύτην δι' οἰνοπνεύματος 85 %.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gefunden, dass mit 70 % igem Alkohol die Säuren am leichtesten aus dem zu untersuchendem Mehl extrahiert werden können. Bei Alkohol geringerer oder stärkerer Konzentration ist die Ausbeute an Säuren geringer. Man verfährt wie folgt:

10 g Mehl werden mit 100 ccm eines Gemisches aus 70 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser (frei von CO₂) versetzt und bei einer Temperatur von 20-30° unter öfterem Umschütteln 1 Stunde lang digeriert. 50 ccm des Filtrats titriert man mit n/10 KOH. Als Indicator wird Phenolphthalein benutzt.

ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑ.—Ἐπὶ τῆς ὥρας ἐνάρξεως καὶ λήξεως τῆς βροχῆς ἐν Ἀθήναις*, ὑπὸ **A. N. Δειβαθηνοῦ**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Δ. Αἰγινίτου.

Ἡ ὑπὸ τοῦ R. Abercromby¹ καὶ ἄλλων παρατηρηθεῖσα ἐν Εὐρώπῃ τάσις ἀναπτύξεως μεγίστου ἢ ἐλαχίστου συχνότητος, τόσον τῆς ὥρας ἐνάρξεως, ὅσον καὶ τῆς ὥρας λήξεως τῆς βροχῆς, διαπιστωθεῖσα καὶ ἐν Ἰαπωνίᾳ ὑπὸ τοῦ Okada² ἐμφανίζεται ἀρκετὰ ζωηρά, ἀλλὰ διαφορετικὴ, καὶ ἐκ τῶν παρατηρήσεων τῶν γενομένων ἐν Ἀθήναις.

* A. N. LIVATHINOS. — Sur le temps du commencement et de la fin de la pluie à Athènes.

¹ R. ABERCROMBY, Weather. London, 1892, p. 303.

² I. OKADA. Geophysical Magazine. 5, No 4, p. 293.