

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.— Μεταβολαί τοῦ ὑπεριώδους φάσματος τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων κατὰ τὴν μετεστεροποίησην αὐτῶν, ὑπὸ **A. N. Νιννῆ** καὶ **M. A. Νιννῆ***. Ανεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἐκπαιδευτικοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Ἡ βιομηχανικὴ λεύκανσις τῶν λιπαρῶν ὑλῶν, ἡ ἐπιτελουμένη διὰ χρησιμοποίησεως ἐνεργοποιηθεισῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν, προκαλεῖ σημαντικὰς μεταβολὰς εἰς τὸ ὑπεριώδες φάσμα αὐτῶν. Οὕτω, εἰς τὰ φυτικὰ λίπη καὶ ἔλαια παρατηρεῖται ἐλάττωσις τῆς ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περιοχὴν τῶν διενίων (233mμ) καὶ αὐξήσις αὐτῆς εἰς τὴν περιοχὴν τῶν τριενίων (270mμ), ὡς καὶ ἐμφάνισις νέων μεγίστων εἰς 280mμ, 300mμ καὶ 314mμ. Αἱ μεταβολαὶ αὗται ἀποδίδονται εἰς δευτερογενῆ τινα προϊόντα τῆς αὐτοξειδώσεως, ὡς ἀκίρεστα ὑδροξυλιωμένα λιπαρὰ ὀξέα, ἅτινα κατὰ τὴν λεύκανσιν ἀφυδατοῦνται τῇ ἐπιδράσει τῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν, σχηματίζοντα τριενοϊκὰ καὶ τετραενοϊκὰ λιπαρὰ ὀξέα (1,2,3).

Τὰ αὐτὰ φαινόμενα ἐμφανίζονται καὶ κατὰ τὴν λεύκανσιν ἐλαίων μὴ περιεχόντων ὑπεροξειδία, ἀποδίδονται δὲ εἰς προϊόντα ὀξειδώσεως σχηματιζόμενα κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς βιομηχανικῆς λευκάνσεως (4).

Εἰς τὰ ζωϊκὰ λίπη παρατηροῦνται ἀνάλογα φαινόμενα κατὰ τὴν λεύκανσιν, ἤτοι ἐλάττωσις τῶν ὑπεροξειδίων καὶ τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 233mμ καὶ ταυτόχρονος αὐξήσις τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 270mμ, ὡς συμβαίνει λ.χ. εἰς τὸ χοίρειον λίπος (5). Ὅρισμένα ζωϊκὰ λίπη, ὅπως τὸ βόειον, συμπεριφέρονται ὡς ἀνωτέρω, μόνον ἐφ' ὅσον περιέχουν ὑπεροξειδία (6).

Ἡ χρησιμοποίησις φυσικῶς ἐνεργῶν γαιῶν ἢ ἀποχρωστικοῦ ἄνθρακος κατὰ τὴν λεύκανσιν τῶν λιπαρῶν ὑλῶν εἰς οὐδεμίαν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους φάσματος ἐπιφέρει αὐξήσιν τῆς ἀπορροφήσεως. Ἀντιθέτως δέ, προκαλεῖ ἐλάττωσιν εἰς περιοχὰς τινὰς τοῦ φάσματος (7).

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐρευνῶνται αἱ κατὰ τὴν μετεστεροποίησιν ἐπερχόμεναι εἰς τὸ ὑπεριώδες φάσμα μεταβολαὶ λιπαρῶν τινῶν ὑλῶν, καὶ συγκρίνονται πρὸς τὰς ἐπερχόμενὰς μεταβολὰς εἰς τὸ φάσμα τῶν ἀνωτέρω λιπαρῶν ὑλῶν κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἐνεργοποιηθεισῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

I. Χρησιμοποίησις ἔλαιου.

- 1) Ἀποχρωστικὴ γῆ TONSIL OPTIMUM τοῦ γερμανικοῦ οἴκου SUD-CHEMIE.

* L. N. NINNIS and M. L. NINNIS, *Changes in the Ultraviolet Spectrum of Fats and Oils during Transesterification.*

- 2) 'Αποχρωστική γῆ TONSIL OPTIMUM οὐδετέρα. Αὕτη παρασκευάζεται διὰ προσθήκης N/10 NaOH εἰς ὕδατικὸν αἰώρημα TONSIL μέχρις ὅτου τὸ Ph αὐτοῦ γίνῃ ἴσον πρὸς 6,5 - 7,0. 'Εν συνεχείᾳ ἀπομακρύνεται διὰ διηθήσεως τὸ ὕδωρ καὶ ἡ ἀποχρωστικὴ γῆ ξηραίνεται εἰς θερμοκρασίαν 100°.
- 3) Διάλυμα ὑδροχλωρίου εἰς ἐλευθέραν ἀλδεϋδῶν ἀπόλυτον αἰθανόλην ἢ μεθανόλην 2,2% W/V.

II. Χρησιμοποιοηθέντα ὄργανα.

Φασματοφωτόμετρον ὄρατοῦ καὶ ὑπεριώδους φωτὸς τύπου UNICAM S.P.500.

III. Χρησιμοποιοηθεῖσα μέθοδοι.

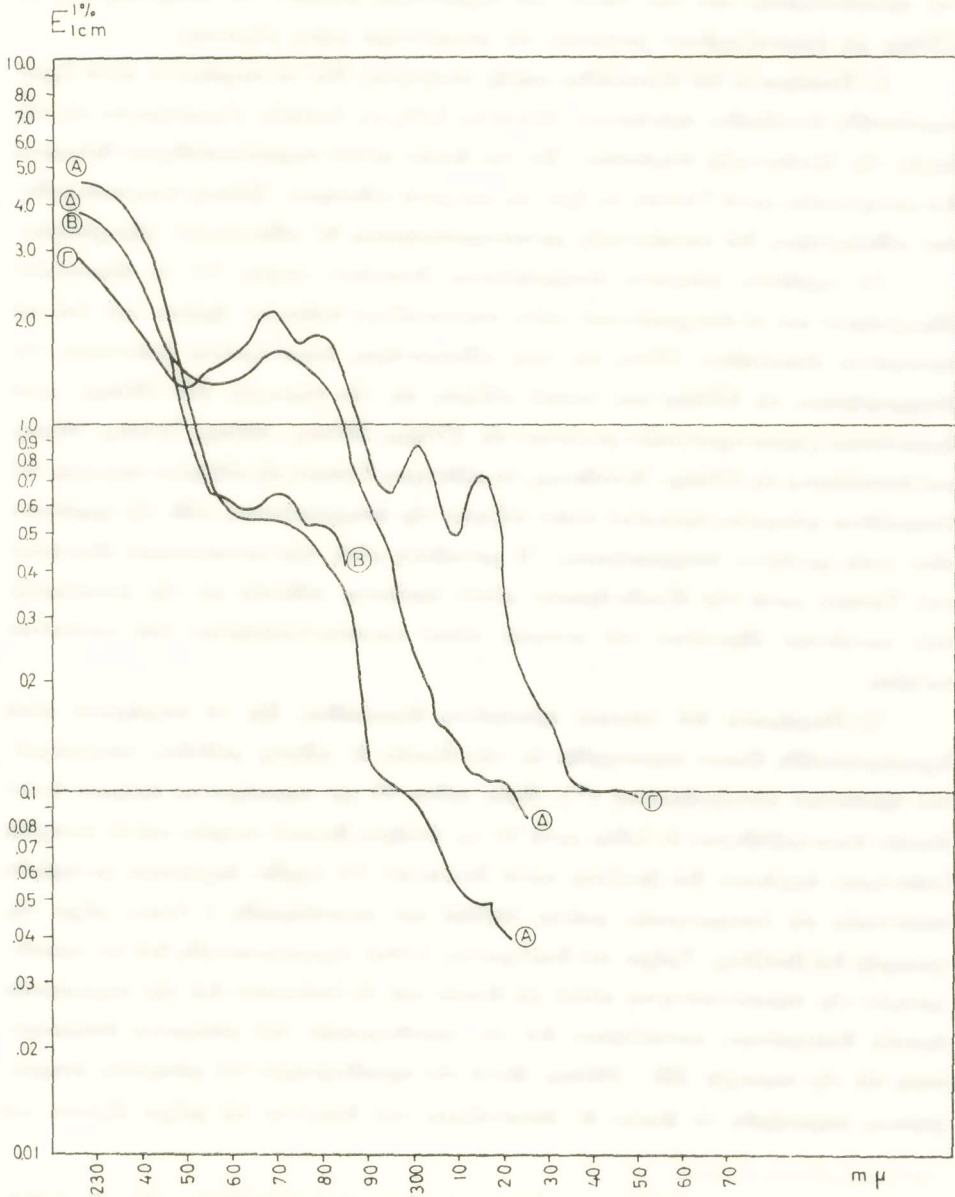
- 1) Κατεργασία τῶν λιπαρῶν ὑλῶν διὰ TONSIL. 'Εντὸς ποτηρίου 50ml φέρονται 10 γρ. ἐλαίου μετὰ 1,0 γρ. TONSIL καὶ ἀναμειγνύονται συνεχῶς διὰ ραβδίου ἐπὶ 5 λεπτά. Μετὰ ταῦτα τὸ ἔλαιον διηθεῖται καὶ προσδιορίζεται ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις αὐτοῦ εἰς τὴν περιοχὴν 225 - 370mμ. Εἰς τὰ λίπη ἡ ὡς ἄνω κατεργασία γίνεται εἰς θερμοκρασίαν 45°.
- 2) Καταλυτικὴ μετεστεροποίησης λιπαρῶν ὑλῶν. 'Εντὸς σφαιρικῆς φιάλης 50ml φέρονται 0,5 γρ. ἐλαίου μετὰ 10,0ml ἀλκοολικοῦ διαλύματος ὑδροχλωρίου 2,2% καὶ ἡ φιάλη θερμαίνεται μετὰ καθέτου ψυκτῆρος ἐπὶ ζέοντος ὑδρολούτρου ἐπὶ μίαν ὥραν. Μετὰ ταῦτα τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως φέρεται ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης, προστίθενται 50,0ml βενζίνης καὶ ἀπομακρύνεται ἡ ἀλκοόλη καὶ τὸ ὑδροχλωρίον δι' ἐπανειλημμένων ἀναταράξεων μετ' ἀπιονισμένου ὕδατος. Τὸ ἐκπλυθὲν διάλυμα τῶν ἐστέρων ξηραίνεται διὰ θεικοῦ νατρίου, διηθεῖται καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ διαλύτου, τὰ τελευταῖα ἔχνη τοῦ ὀποίου ἐκδιώκονται διὰ θερμάνσεως τοῦ ὑπολείμματος τῆς ἀποστάξεως εἰς ρεῦμα ἀζώτου.
'Υπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας ἐπιτυγχάνεται μετεστεροποίησης τῶν λιπαρῶν ὑλῶν διὰ χρησιμοποίησεως διαλύματος αἰθυλικοῦ νατρίου 0,01% εἰς ἀπόλυτον ἀλκοόλην.

IV. Πειράματα.

1) 'Επὶ παλαιοῦ ἐλαιολάδου. Εἰς τὰ πειράματα αὐτὰ ἐχρησιμοποιήθη ἐλαιόλαδον παλαιόν, ὀξύτητος 15,1% εἰς ἐλαϊκὸν ὀξύ, εὐρισκόμενον εἰς τὰς ἀρχὰς τῆς αὐτοξείδωσεως, ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων πρὸς βιομηχανικὴν παραγωγὴν ἐξηυγενισμένου ἐλαιολάδου. 'Εκ τοῦ δείγματος αὐτοῦ ἐλήφθησαν αἰθυλεστέρες διὰ χρησιμοποίησεως ὡς καταλύτου ὑδροχλωρίου καὶ αἰθανολικοῦ νατρίου ὡς καὶ κατεργασμένον διὰ TONSIL δεῖγμα ἐλαίου.

Τὰ ληφθέντα φάσματα ἀπορροφῆσεως (Σχ.1) δεικνύουν σαφῶς, ὅτι ἡ ἀποχρωστικὴ γῆ δρᾷ ἐν ψυχρῷ προκαλοῦσα ἐλάττωσιν τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς 233mμ καὶ

αύξησιν εις 270mμ και 280mμ. Η επίδρασις του αιθανολικου υδροχλωριου κατα την παρασκευην των αιθυλεστερων ειναι αναλογος της των γαιων αλλα δραστικωτερα, εμφανιζομενων ισχυροτερων απορροφησεων εις 270mμ, 380mμ, 300mμ, 314mμ και



Σχ. 1. — (A) έλαιόλαδον παλαιόν, (B) κατειργασμένον διά TONSIL, (Γ) αιθυλεστέρες διά HCl, (Δ) αιθυλεστέρες διά Na.

ένος μικροῦ ἀλλὰ σαφοῦς μεγίστου εἰς 344μμ, ὡς καὶ μικρᾶς ἀποκλίσεως εἰς 276μμ. Ἀντιθέτως, οἱ διὰ αἰθυλικοῦ νατρίου παρασκευασθέντες αἰθυλεστέρες παρουσιάζουν μικρὰν ἐλάττωσιν τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 233μμ, τῆς αὐτῆς περίπου τάξεως πρὸς τὴν προκαλουμένην ὑπὸ τῶν γαιῶν, καὶ σημαντικὴν αὔξησιν τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 270μμ μὴ ἐμφανιζομένων μεγίστων εἰς μεγαλύτερα μήκη κύματος.

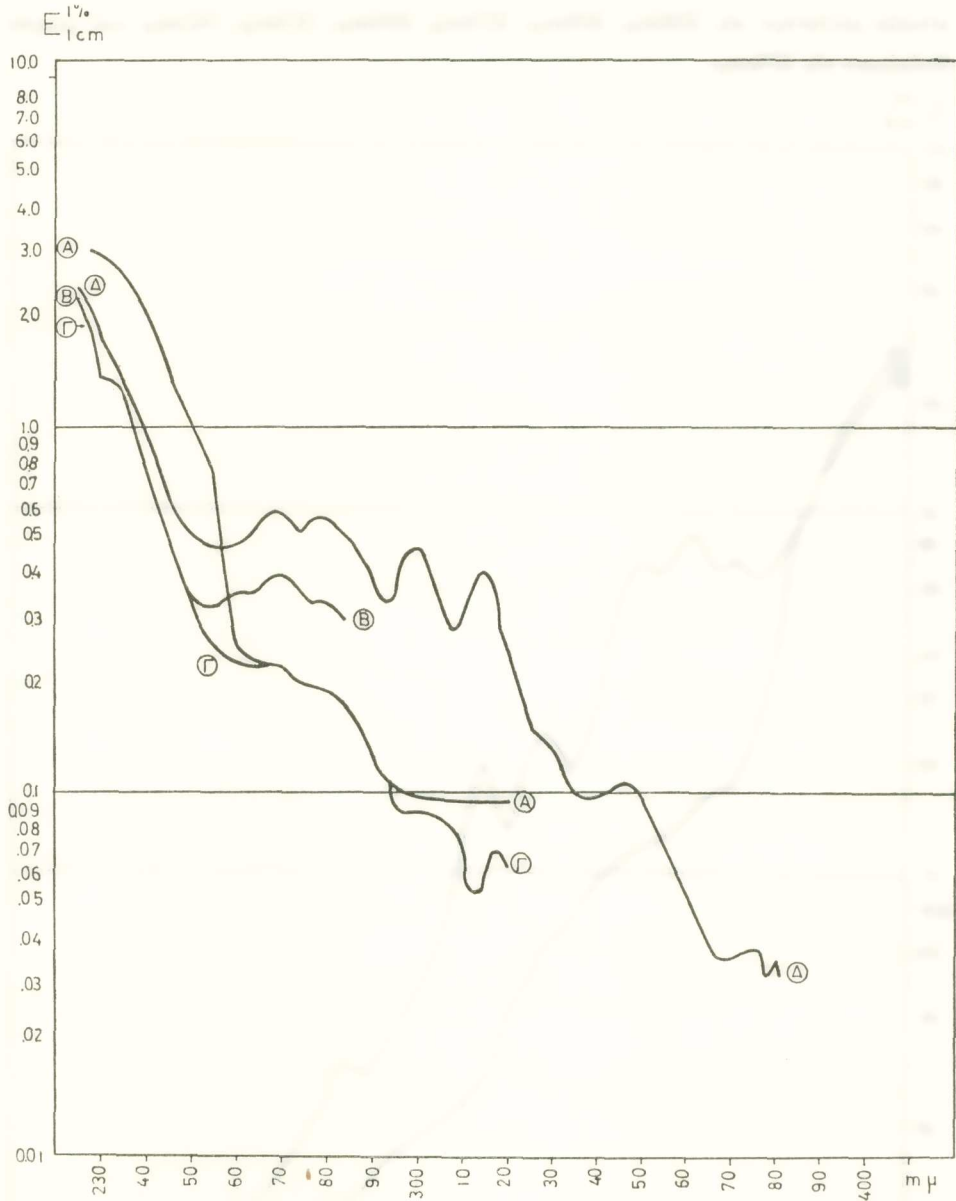
2) Πειράματα ἐπὶ ἐλαιολάδου καλῆς ποιότητος. Εἰς τὰ πειράματα αὐτὰ ἐχρησιμοποιήθη ἐλαιολάδον πρόσφατον, ὀξύτητος 0,1% εἰς ἐλαϊκόν, εὐρισκόμενον εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ὀξειδωτικῆς ἐπώσεως. Ἐκ τοῦ ἐλαίου αὐτοῦ παρεσκευάσθησαν δείγματα διὰ κατεργασίας μετὰ TONSIL ὡς ἔχει, ὡς καὶ μετὰ οὐδετέρου. Ἐπίσης παρεσκευάσθησαν αἰθυλεστέρες διὰ καταλυτικῆς μετεστεροποιήσεως δι' αἰθανολικοῦ ὑδροχλωρίου.

Τὰ ληφθέντα φάσματα ἀπορροφήσεως δεικνύουν σαφῶς ὅτι τὸ ἀλκοολικὸν ὑδροχλωρίον καὶ αἱ ἀποχρωστικαὶ γαῖαι παρουσιάζουν ἀνάλογον δρᾶσιν καὶ ἐπὶ τοῦ προσφάτου ἐλαιολάδου. Οὕτω, εἰς τοὺς αἰθυλεστέρας παρατηρεῖται ἐλάττωσις τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 233μμ καὶ γενικὴ αὔξησις εἰς τὴν περιοχὴν 260-380μμ, μετὰ ἐμφάνισις χαρακτηριστικῶν μεγίστων εἰς 270μμ, 280μμ, 300μμ, 314μμ, 345μμ καὶ ἀποκλίσεως εἰς 376μμ. Ἀντιθέτως, τὸ οὐδέτερον TONSIL εἰς οὐδεμίαν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους φάσματος προκαλεῖ πλέον αὔξησιν τῆς ἀπορροφήσεως, οὐδὲ τὴν ἐμφάνισιν νέου τινὸς μεγίστου ἀπορροφήσεως. Ἡ μεταβολὴ αὕτη τῶν καταλυτικῶν ἰδιοτήτων τοῦ TONSIL κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν αὐτοῦ ὀφείλεται πιθανῶς εἰς τὴν ἀνταλλαγὴν τῶν κατιόντων ὑδρογόνου τοῦ φυσικοῦ αὐτοῦ κατιονανταλλάκτου ὑπὸ κατιόντων νατρίου.

3) Πειράματα ἐπὶ τελείως προσφάτου ἐλαιολάδου. Εἰς τὰ πειράματα αὐτὰ ἐχρησιμοποιήθη ἔλαιον παραληφθὲν ἐκ τῶν ἐλαίων δι' εἰδικῆς μεθόδου, ἀπηλλαγμένον προϊόντων αὐτοξειδώσεως (*). Πρὸς τοῦτο 10 γρ. σαρκώματος ὠρίμων ὑγιῶν ἐλαίων ἐλειοτριβήθησαν ἐν ἰγδίῳ μετὰ 50 γρ. ἀνύδρου θεικοῦ νατρίου καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑπέστησαν ἐκχύλισιν διὰ βενζίνης κατὰ SOXHLET. Τὸ ληφθὲν ἐκχύλισμα μετεφέρθη ποσοτικῶς εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην 50,0ml καὶ συνεπληρώθη ὁ ὄγκος μέχρι τῆς γραμμῆς διὰ βενζίνης. Τμῆμα τοῦ διαλύματος, 5,0ml, ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς περιεκτικότητος αὐτοῦ εἰς ἔλαιον καὶ τὸ ὑπόλοιπον διὰ τὴν παρασκευὴν ἀραιῶν διαλυμάτων, καταλλήλων διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περιοχὴν 225 - 380μμ. Μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως παρελήφθη τὸ ἔλαιον δι' ἀποστάξεως τοῦ διαλύτου εἰς ρεῦμα ἀζώτου καὶ

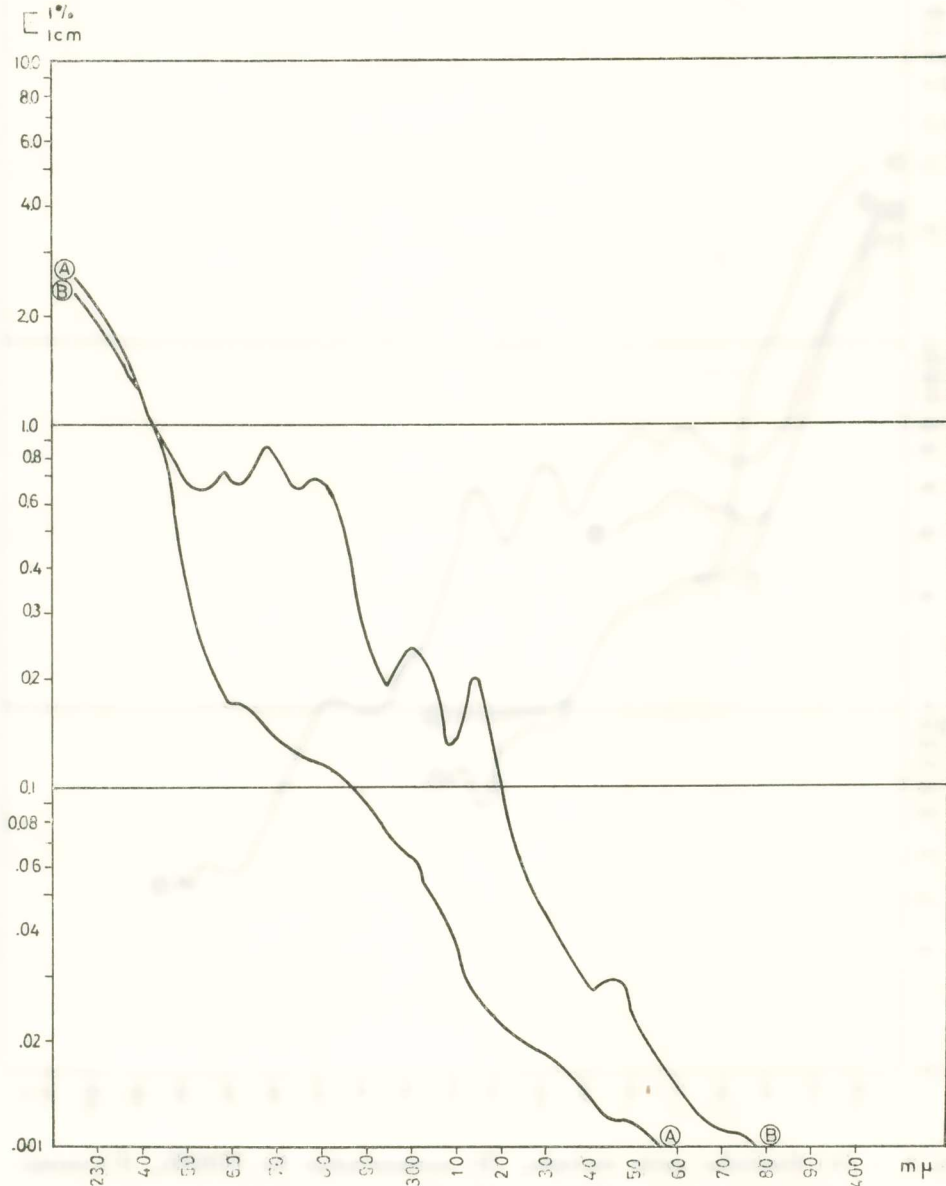
* Ὡς προϊόντα αὐτοξειδώσεως νοοῦνται αἱ ἐνώσεις αἱ σχηματιζόμεναι διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου ἐπὶ τοῦ ἐλαίου, μετὰ τὴν παραλαβὴν αὐτοῦ ἐκ τῶν φυτικών ἢ ζωϊκῶν ἰστών.

υπεβλήθη άμέσως εις μετεστεροποίησιν δι' αιθανολικοῦ διαλύματος υδροχλωρίου. Έκ τῶν φασμάτων άπορροφήσεως (Σχ.3) άπεδείχθη, ότι τὸ άπηλλαγμένον προϊόντων αυτοξειδώσεως έλαιον έχει μικράν άπορρόφησιν και δέν παρουσιάζει μέγιστα



Σχ. 2. — (Α) έλαιόλαδον καλής ποιότητας, (Β) κατειργασμένον διὰ TONSIL, (Γ) κατειργασμένον δι' οὔδετέρου TONSIL, (Δ) αϊθυλεστέρες διὰ HCl.

εἰς τὴν περιοχὴν 225 - 380 μ . Ἀντιθέτως, οἱ ἐκ τοῦ ἐλαίου αὐτοῦ παρασκευασθέντες αἰθυλεστέρες παρουσιάζουν μικρὰν ἐλάττωσιν τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν περιοχὴν 225 - 240 μ , γενικὴν αὔξησιν εἰς τὴν περιοχὴν 240-380 μ , ἐμφάνισιν χαρακτηριστικῶν μεγίστων εἰς 258 μ , 268 μ , 279 μ , 300 μ , 314 μ , 345 μ καὶ μικρὰν ἀπόκλισιν εἰς 274 μ .



Σχ. 3. — (A) τελείως πρόσφατον ἐλαιόλαδον, (B) αἰθυλεστέρες διὰ HCl.

4) Πειράματα ἐπὶ προσφάτου βουτύρου. Εἰς τὰ πειράματα αὐτὰ ἐχρησιμοποίηθη λίπος ληφθὲν διὰ τήξεως καὶ διηθήσεως προσφάτου ναποῦ βουτύρου εἰς 45° . Ἐκ τῶν ληφθέντων φασμάτων πρὸ καὶ μετὰ τὴν κατεργασίαν διὰ TONSIL ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ δρᾶσις τῶν ἐνεργοποιηθεισῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν ἐπὶ τοῦ λίπους αὐτοῦ εἶναι σημαντικῶς διάφορος τῆς παρατηρουμένης εἰς τὸ ἐλαιόλαδον, δεδομένου ὅτι παρατηρεῖται γενικὴ αὔξησις εἰς τὴν περιοχὴν 225-350mμ, ἐνίσχυσις τῶν προϋπαρχόντων μεγίστων εἰς 228mμ, 268mμ, 280mμ, 318mμ, 345mμ, καὶ ἐμφάνισις νέου μεγίστου εἰς 303mμ (Σχ. 4).

5) Πειράματα ἐπὶ προσφάτου βοείου λίπους. Εἰς τὰ πειράματα αὐτὰ ἐχρησιμοποίηθη λίπος παραληφθὲν διὰ τήξεως καὶ διηθήσεως εἰς 65° βοείων λιπαρῶν ἰστών. Ἐκ τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως τοῦ ἀρχικοῦ λίπους καὶ τῶν ἐξ αὐτοῦ διὰ μετεστεροποίησεως παρασκευασθέντων αἰθυλεστέρων ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἀλκοολικοῦ ὕδροχλωρίου ἐπὶ τοῦ λίπους τούτου προκαλεῖ εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως μεταβολὰς διαφόρους τῶν προκαλουμένων εἰς τὸ λίπος τοῦ γάλακτος, καίτοι ἀμφότερα, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ ἐλαιόλαδον, περιέχουν εἰς σημαντικὴν ἀναλογίαν πολυακέρεστα συζυγῆ λιπαρὰ ὀξέα. Οὕτω ἐμφανίζεται μικρὰ ἐλάττωσις τῆς ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περιοχὴν 225 - 255mμ, οὐδεμία μεταβολὴ εἰς τὴν περιοχὴν 255-288mμ καὶ ἀξιόλογος αὔξησις εἰς τὴν περιοχὴν 288-380mμ. Εἰδικῶς εἰς τὴν περιοχὴν 270mμ, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ ἐλαιόλαδον καὶ τὸ βούτυρον, οὐδεμία παρατηρεῖται μεταβολὴ (Σχ. 5).

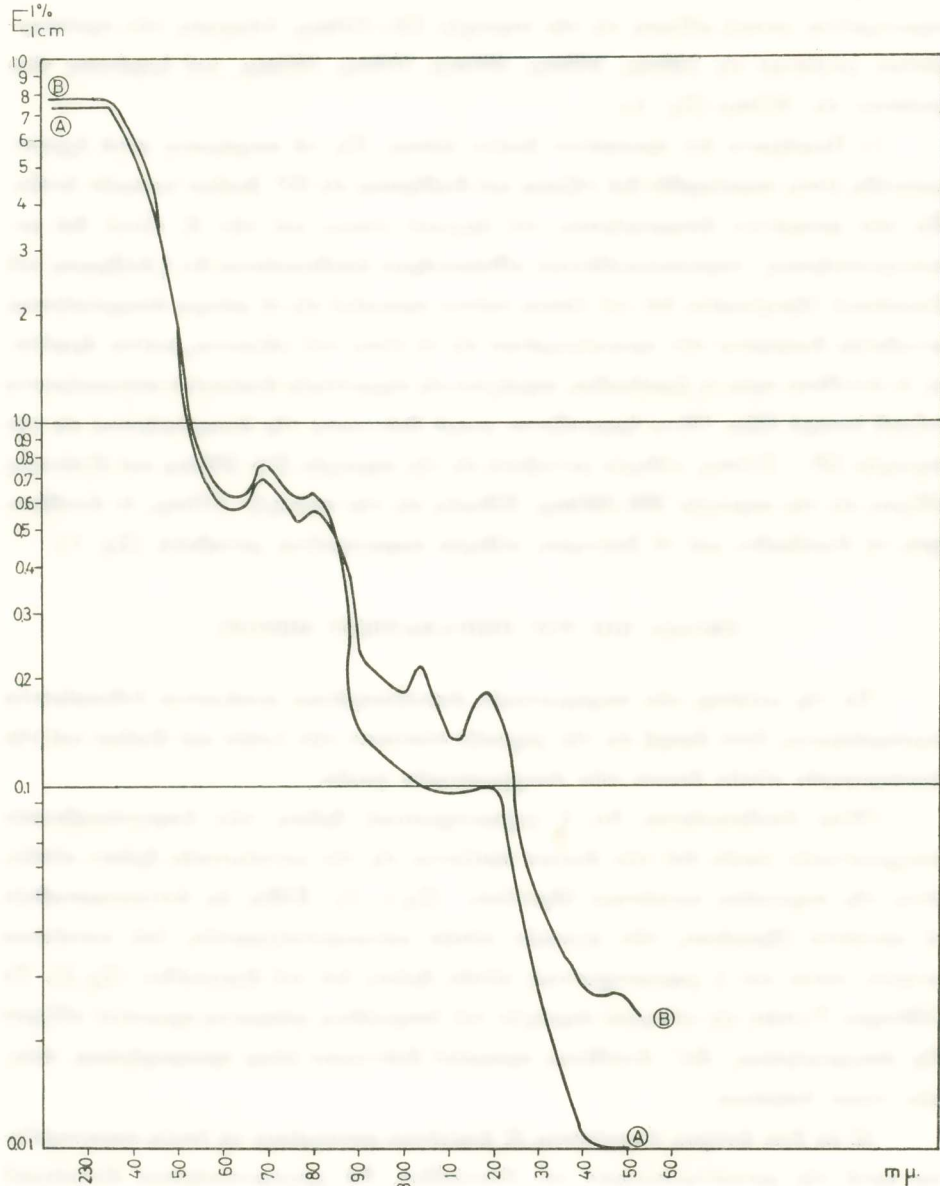
ΣΧΟΛΙΑ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟῦ ΜΕΡΟΥΣ

Ἐκ τῆς μελέτης τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων συνάγονται ἐνδιαφέροντα συμπεράσματα, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν χημικὴν σύστασιν τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων καὶ τὴν συμπεριφορὰν αὐτῶν ἔναντι τῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν.

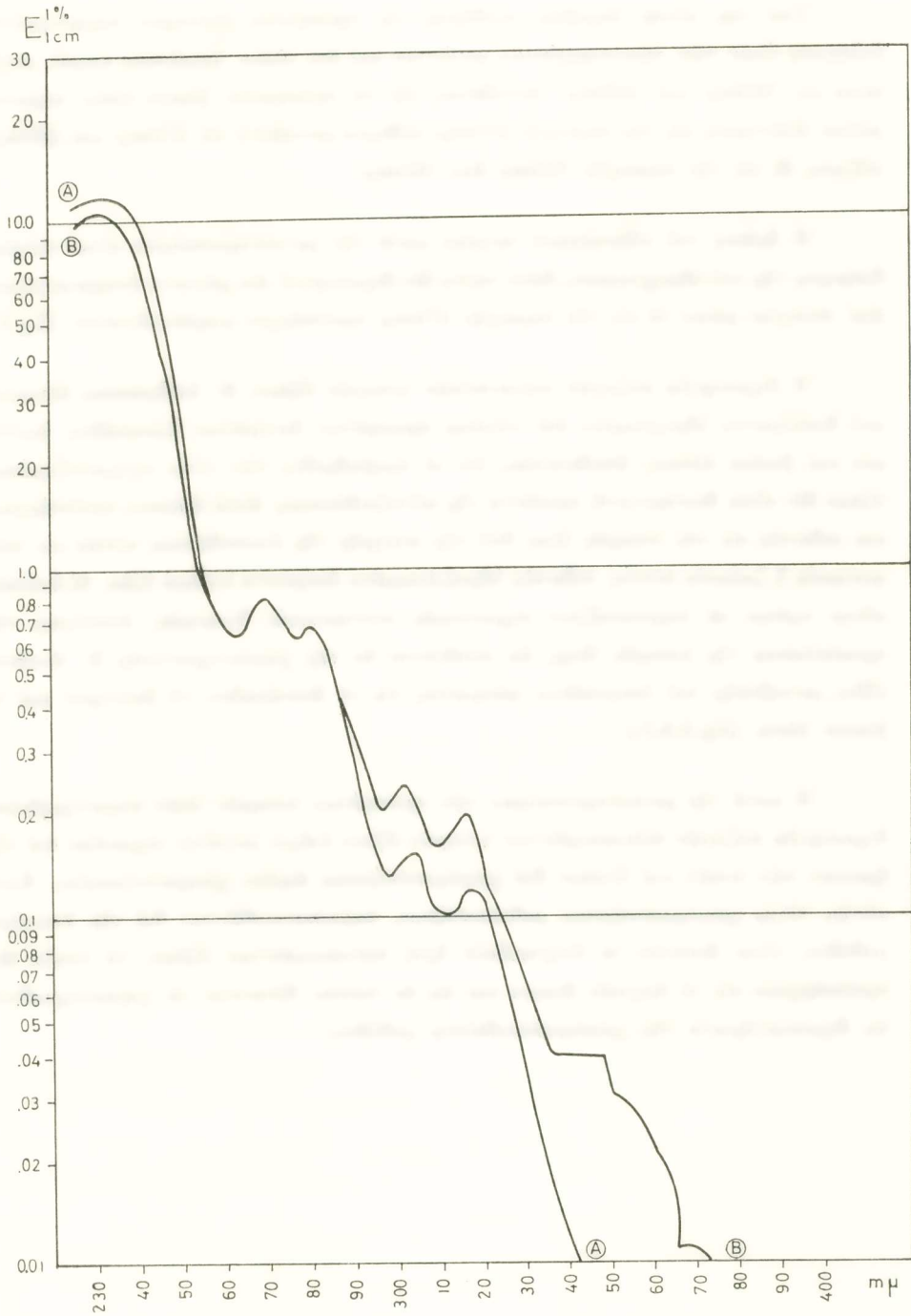
Οὕτω ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ χαρακτηριστικὴ δρᾶσις τῶν ἐνεργοποιηθεισῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν ἐπὶ τῶν ἐλαίων ὀφείλεται εἰς τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν αὐτῶν, λόγῳ τῆς παρουσίας κατιόντων ὑδρογόνου (Σχ.1, 2). Εὐθύς ὡς ἀντικατασταθοῦν τὰ κατιόντα ὑδρογόνου, τῶν φυσικῶν αὐτῶν κατιονανταλλακτῶν, ὑπὸ κατιόντων νατρίου, παύει καὶ ἡ χαρακτηριστικὴ αὐτῶν δρᾶσις ἐπὶ τοῦ ἐλαιολάδου (Σχ.2). Τὸ οὐδέτερον TONSIL εἰς οὐδεμίαν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους φάσματος προκαλεῖ αὔξησιν τῆς ἀπορροφήσεως, ἀλλ' ἀντιθέτως προκαλεῖ ἐλάττωσιν λόγῳ προσροφήσεως πολικῶν τινῶν ἐνώσεων.

Αἱ ὡς ἄνω ἀπόψεις ἐνισχύονται ἐξ ἀναλόγων φαινομένων τὰ ὁποῖα παρατηροῦνται κατὰ τὴν μετεστεροποίησιν τοῦ ἐλαιολάδου, διὰ χρησιμοποίησεως ἀλκοολικοῦ διαλύματος ὕδροχλωρίου. Ἡ δραστηκότης τοῦ ὕδροχλωρίου εἶναι μεγαλύτερα τῆς τῶν

ἀποχρωστικῶν γαιῶν, τὰ ἐμφανιζόμενα μέγιστα εἶναι ἰσχυρότερα (Σχ.1,2,3) καὶ ἐπὶ πλέον παρατηρεῖται σαφὲς μικρὸν μέγιστον εἰς 344mμ, ὡς καὶ μικρὰ ἀπόκλισις εἰς 376mμ. Ἐξ αὐτῶν ἐμφαίνεται ὁ σχηματισμὸς πενταενοϊκῶν καὶ πιθανῶς ἑξαενοϊκῶν συζυγῶν ὀξέων.



Σχ. 4. — (A) βούτυρον πρόσφατον, (B) κατεργασμένον διὰ TONSIL.



Σχ. 5. — (A) βόειον λίπος πρόσφατον, (B) αϊθυλεστέρες δια HCl .

Υπό τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας εἰς πρόσφατον βούτυρον παρατηρεῖται ἐνίσχυσις ὄλων τῶν προϋπαρχόντων μεγίστων καὶ ἐπὶ πλέον ἐμφάνισις σαφῶν μεγίστων εἰς 303μμ καὶ 346μμ. Ἀντιθέτως, εἰς τὸ πρόσφατον βόειον λίπος παρατηρεῖται ἐλάττωσις εἰς τὴν περιοχὴν 233μμ, οὐδεμία μεταβολὴ εἰς 270μμ καὶ 280μμ, αὐξήσις δὲ εἰς τὴν περιοχὴν 302μμ ἕως 345μμ.

Ἡ δρασὶς τοῦ αἰθανολικοῦ νατρίου κατὰ τὴν μετεστεροποίησιν εἶναι τελείως διάφορος τῆς τοῦ ὕδροχλωρίου, διότι τοῦτο δὲν δημιουργεῖ νέα μέγιστα ἀπορροφήσεως, ἀλλ' ἐνισχύει μόνον τὸ εἰς τὴν περιοχὴν 270μμ προϋπάρχον μικρὸν μέγιστον (Σχ.2).

Ἡ δημιουργία συζυγῶν πολυενοϊκῶν λιπαρῶν ὀξέων, δι' ἐπιδράσεως ἀλκοολικοῦ διαλύματος ὕδροχλωρίου ἐπὶ τελείως προσφάτων δειγμάτων ἐλαιολάδου, βουτύρου καὶ βοείου λίπους, ἀποδεικνύει, ὅτι αἱ προβαθμίδες τῶν οὕτω σχηματιζομένων ὀξέων δὲν εἶναι δευτερογενῆ προϊόντα τῆς αὐτοξειδώσεως, ἀλλὰ ἐνώσεις προϋπάρχουσαι πιθανῶς εἰς τὰς λιπαρὰς ὕλας ἀπὸ τῆς στιγμῆς τῆς ἐναποθέσεως αὐτῶν εἰς τοὺς φυτικούς ἢ ζωϊκοὺς ἰστούς, πιθανῶς ὕδροξυλιωμένα ἀκόρεστα λιπαρὰ ὀξέα. Αἱ ἐνώσεις αὗται πρέπει νὰ παρουσιάζουν σημαντικὰς συντακτικὰς διαφοράς, ἀναλόγως τῆς προελεύσεως τῆς λιπαρᾶς ὕλης, ὡς συνάγεται ἐκ τῆς χαρακτηριστικῆς δι' ἕκαστον εἶδος μεταβολῆς τοῦ ὑπεριώδους φάσματος, εἰς τὸ ἐλαιόλαδον, τὸ βούτυρον καὶ τὸ βόειον λίπος (Σχ.3,4,5).

Ἡ κατὰ τὴν μετεστεροποίησιν τῶν προσφάτων λιπαρῶν ὕλων παρατηρηθεῖσα δημιουργία συζυγῶν πολυακορέστων λιπαρῶν ὀξέων ἐνέχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν ἔρευναν τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων διὰ χρησιμοποίησεως ἀερίου χρωματογραφίας. Κατ' αὐτὴν, λόγῳ χρησιμοποίησεως μεθυλεστέρων, παρασκευασθέντων διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου, εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνιχνευθοῦν ἴχνη πολυακορέστων ὀξέων, τὰ ὅποια δὲν προϋπάρχουν εἰς τὸ ἀρχικὸν ἔλαιον καὶ ὡς ἐκ τούτου δύνανται νὰ χαρακτηρισθοῦν ὡς δημιουργήματα τῆς χρησιμοποιηθείσης μεθόδου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) J. MITCHEL and H. KRAYBILL : J. Am. Chem. Soc. **64**, 988, 1942.
- 2) J.P. WOLFF : Rev. franc. corps gras, **3**, 17, 1956.
- 3) K. KURITA : Abura Kagaku, **5**, 347, 1956 (C.A. 1957, 15972e).
- 4) A. DANGOUMAUX et H. DEBRUYNE : Rev. franc. corps gras, **4**, 478, 1957.
- 5) R. GRAU und A. MIRNA : Fleischwirtschaft, **10**, 694, 1958.
- 6) A. MIRNA : Fette Seifen und Anstrichmitteln, **62**, 577, 1960.
- 7) J. DRAP, S. BIASINI-BONJOUR et M. NAUDET, Rev. franc. corps gras, **8**, 215, 1961.

S U M M A R Y

The transesterification of fats and oils by refluxing with solution of hydrogen chloride causes significant changes in their ultraviolet spectrum. Similar changes have been observed by the action of activated bleaching earths on lipids.

The above effects ascribed probably to catalytic dehydration of some hydroxylated constituents of the fats of unknown structure.