

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.— **Ἐριοχρωματογραφικὴ μελέτη τῶν ἐν Ἑλλάδι χρησιμοποιομένων λιπαρῶν ὑλῶν, ὑπὸ Δ. Σ. Γαλανοῦ, Ε. Κ. Βουδούρη καὶ Β. Μ. Καπούλα\***, Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ὁ ἔλεγχος τῶν ἐδωδίων λιπαρῶν ὑλῶν δυσχεραίνεται πολλάκις λόγῳ τοῦ ἀναλόγου τῆς συστάσεως αὐτῶν καὶ τῆς ἀδυναμίας τῶν κλασσικῶν μεθόδων ὅπως ἐπιλύσουν ἱκανοποιητικῶς προβλήματα ἀφορῶντα εἰς νόθουσιν αὐτῶν ἢ ἀνάμειξιν των ὑπὸ τὰς ὑπὸ τοῦ Νόμου καθοριζομένης ἀναλογίας. Ὡς τοιαύτη περίπτωση δύναται νὰ μνημονευθῇ ἡ διὰ προσδιορισμοῦ τῶν ἀριθμῶν Reichert - Meissl καὶ Polenske ἐξέτασις τῶν λιπαρῶν ὑλῶν. Οἱ ἐν λόγῳ προσδιορισμοὶ εἶναι εἰς μέγαν βαθμὸν συμβατικοί, τὰ ἐξ αὐτῶν προκύπτοντα ἀποτελέσματα ἐξαρτῶνται ἐν πολλοῖς ἐκ τῶν συνθηκῶν τοῦ πειράματος, προκειμένου δὲ νὰ ληφθοῦν συγκρίσιμα ἀποτελέσματα, πρέπει νὰ λαμβάνονται σοβαρῶς ὑπ' ὄψιν αἱ ὀδηγίαι, τόσον ὡς πρὸς τὰς χρησιμοποιούμενας συσκευάς, ὅσον καὶ ὡς πρὸς τὴν τεχνικὴν τῆς ἀναλύσεως (1, 2, 4). Ἡ συμβατικότης τοῦ ἀριθμοῦ Reichert - Meissl ὀφείλεται κυρίως εἰς τὸ ὅτι κατὰ τὴν μεθ' ὑδρατμῶν ἀπόσταξιν τὰ ἀνώτερα λιπαρὰ ὀξέα συγκρατοῦν μέρος τῶν κατωτέρων καὶ δὴ εἰς ἀναλογίαν ἐξαρωμένην ἐκ τῆς ποσοτικῆς σχέσεως αὐτῶν εἰς τὸ δείγμα, ἐνῶ ἐκ παραλλήλου συναποστάζουσι μετὰ τῶν κατωτέρων μεταβαλλόμενα ποσότητες τῶν τυχὸν ὑπαρχόντων μέσων λιπαρῶν ὀξέων (1, 3). Καὶ ὅταν μὲν ἡ ἐξεταζομένη λιπαρὰ ὕλη ἔχῃ ὑψηλὴν εἰς βούτυρον περιεκτικότητα ἢ εἶναι ἀμιγῆς βούτυρον, ὁ ἀριθμὸς Reichert - Meissl παρέχει ἱκανοποιητικὴν εἰκόνα τῆς εἰς κατώτερα λιπαρὰ ὀξέα περιεκτικότητος, διότι εἰς τὰς ὡς ἄνω περιπτώσεις αἱ ποσοτικαὶ σχέσεις μετὰ τῶν διαφόρων λιπαρῶν ὀξέων εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους.

Τὰ φερόμενα ὅμως εἰς τὴν κατανάλωσιν ὑποκατάστατα τοῦ τετηγμένου βουτύρου, τὰ τυποποιημένα λίπη, τὰ ὁποῖα περιέχουν κατὰ Νόμον τετηγμένον βούτυρον εἰς ἀναλογίαν μόνον 5%, ἔχουν πολὺ μικρὰν περιεκτικότητα εἰς κατώτερα λιπαρὰ ὀξέα, ἤτοι τῆς τάξεως τῶν 0,2-0,3%, ὁπότε τὰ ἐκ τῆς συμβατικότητος τῶν συν-

\* D. S. GALANOS, E. C. VOUDOURIS and V. M. KAPOULAS, A gas-chromatographic investigation of fatty materials consumed in Greece.

θηκῶν τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ Reichert - Meissl ὑπεισερχόμενα σφάλματα καθιστοῦν ἀμφίβολον τὴν δυνατότητα προσδιορισμοῦ τῆς εἰς βούτυρον περιεκτικότητος τῶν ἐν λόγῳ ὑλῶν, καίτοι ὁ τρόπος αὐτὸς ἀποτελεῖ σήμερον τὴν ἐπίσημον ἐν Ἑλλάδι μέθοδον ἐλέγχου.

Σκοπὸν τῆς παρουσίας μελέτης ἀποτελεῖ ἡ ἐπὶ τῇ βάσει ποσοτικῶν δεδομένων διερεύνησις τῶν ἀνωτέρω ἀπόψεων, αἱ ὁποῖαι εἰς τὴν παλαιότεραν βιβλιογραφίαν ποιοτικῶς καὶ μόνον περιγράφονται. Πρὸς τοῦτο ὑπεβλήθησαν κατ' ἀρχὴν εἰς ἀεριοχρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν λιπαρῶν ὀξέων διάφορα δείγματα ζωϊκῶν λιπῶν, βουτύρου ὡς καὶ λιπαρῶν ὑλῶν φυτικῆς προελεύσεως πρὸ καὶ μετὰ ὑδρογόνωσιν. Αἱ αὐταὶ λιπαραὶ ὑλαί, ὡς καὶ τὰ ἐξ αὐτῶν παρασκευαζόμενα διὰ προσθήκης 5 % βουτύρου τυποποιημένα προϊόντα, ὑπεβλήθησαν ἐν συνεχείᾳ εἰς κλασσικὴν ἀνάλυσιν (ἀριθμοὶ Reichert - Meissl, Polenske κλπ.), ἐπιπροσθέτως δὲ τὰ κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀριθμῶν Reichert - Meissl καὶ Polenske λαμβανόμενα ἀποστάγματα ὑπεβλήθησαν εἰς ἀεριοχρωματογραφικὴν ἐξέτασιν. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀεριοχρωματογραφικῶς προσδιορισθείσης συστάσεως τῶν λιπαρῶν ὀξέων τῆς ὑποβληθείσης εἰς κλασσικὴν ἀνάλυσιν λιπαρᾶς ὑλης, ὡς καὶ τῆς ποσότητος ἐκάστου τῶν κατωτέρων λιπαρῶν ὀξέων, τὰ ὁποῖα ἀποστάζουν κατὰ Reichert - Meissl καὶ Polenske, συνάγονται συμπεράσματα ἀφορῶντα εἰς τὴν δυνατότητα χρησιμοποίησεως τῶν κλασσικῶν τούτων μεθόδων ἀναλύσεως πρὸς προσδιορισμὸν τῆς εἰς βούτυρον περιεκτικότητος τῶν τυποποιημένων μαγειρικῶν λιπῶν.

Πρὸς τούτοις παρέχονται συγχρόνως στοιχεῖα ἀφορῶντα εἰς τὴν ποσότητα τῶν κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν μιᾶς λιπαρᾶς ὑλης σχηματιζομένων κατωτέρων λιπαρῶν ὀξέων, ὁ σχηματισμὸς τῶν ὁποίων ἀναφέρεται μὲν εἰς τὴν παλαιότεραν βιβλιογραφίαν, ἄνευ ὅμως ποσοτικῶν δεδομένων.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

*Υλικά:* Ἄπαντα τὰ χρησιμοποιηθέντα ἀντιδραστήρια ὑπεβλήθησαν εἰς καθαρισμόν καὶ ἀπόσταξιν διὰ τῶν καθιερωμένων πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν μεθόδων, ἀσχέτως τοῦ ἐκ τοῦ ἐμπορικοῦ οἴκου δηλουμένου βαθμοῦ καθαρότητος αὐτῶν.

Τὰ μελετηθέντα δείγματα τυποποιημένων μαγειρικῶν λιπῶν παρεσκευάσθησαν εἰς τὸ Ἐργαστήριον.

*Μέθοδοι καὶ Συσκευαί:* Διὰ τοὺς προσδιορισμοὺς τῶν ἀριθμῶν Reichert -



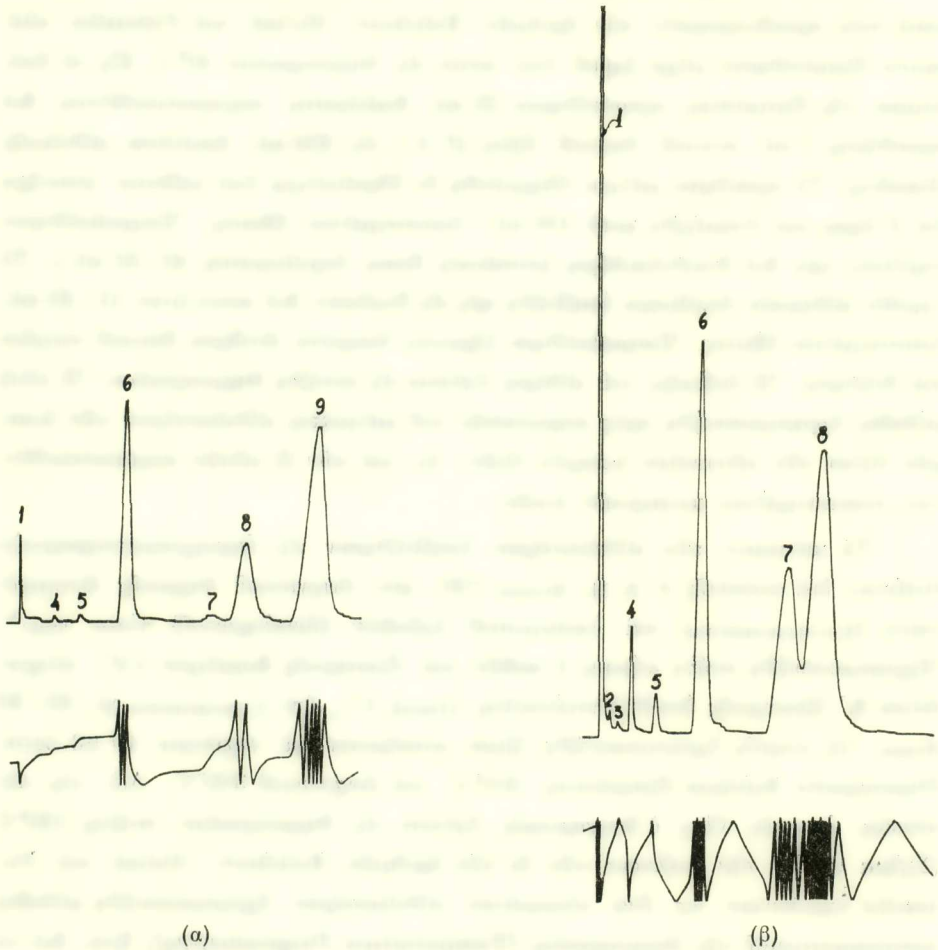
Meissl, Polenske, ιωδίου και σαπωνοποίησης ήκολουθήθησαν αι επίσημοι μέθοδοι (1).

Δια την αεριοχρωματογραφικήν ανάλυσιν τῶν λιπαρῶν ὀξέων, τὰ ληφθέντα κατὰ τοὺς προσδιορισμοὺς τῶν ἀριθμῶν Reichert - Meissl καὶ Polenske κλάσματα ἐξητιμίσθησαν μέχρι ξηροῦ ὑπὸ κενὸν εἰς θερμοκρασίαν 40° C. Εἰς τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐξατίσεως προσετέθησαν 25 ml. διαλύματος παρασκευασθέντος διὰ προσθήκης 7 ml. πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος (P.A.) εἰς 250 ml. ἀπολύτου αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Τὸ προκῦψαν μείγμα ἐθερμάνθη ἐν ὕδρολούτρῳ ὑπὸ κάθετον ψυκτῆρα ἐπὶ 2 ὥρας καὶ ἀνεμείχθη μετὰ 100 ml. ἀπεσταγμένου ὕδατος. Ἐπηκολούθησεν ἐκχύλισις τρις διὰ διαιθυλαιθέρος (συνολικὸς ὄγκος ἐκχύλισματος 40 - 50 ml.). Τὸ ληφθὲν αἰθερικὸν ἐκχύλισμα ὑπεβλήθη τρις εἰς ἔκπλυσιν διὰ ποσοτήτων 15 - 20 ml. ἀπεσταγμένου ὕδατος. Ἐπηκολούθησε ξήρανσις ὑπεράνω ἀνύδρου θεικοῦ νατρίου καὶ διήθησις. Ἡ ἐκδίωξις τοῦ αἰθέρος ἐγένετο εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Ἡ αὐτὴ μέθοδος ἐχρησιμοποιήθη πρὸς παρασκευὴν τοῦ μείγματος αἰθυλεστέρων τῶν λιπαρῶν ὀξέων τῶν αὐτουσίων λιπαρῶν ὑλῶν, ὡς καὶ τῶν ἐξ αὐτῶν παρασκευασθέντων τυποποιημένων μαγειρικῶν λιπῶν.

Τὰ μείγματα τῶν αἰθυλεστέρων ὑπεβλήθησαν εἰς αεριοχρωματογραφικήν ανάλυσιν διὰ συσκευῆς F & M, MODEL 720, μετ' ἀνιχνευτοῦ θερμοκῆς ἀγωγιμότητος (KATHAROMETER) καὶ ὑπολογιστοῦ ἐμβαδῶν (δλοκληρωτοῦ) τύπου DISC\*. Ἐχρησιμοποιήθη στήλη μήκους 6 ποδῶν καὶ ἐξωτερικῆς διαμέτρου 1/4", πληρωθεῖσα δι' ἠλεκτρικῆς διαιθυλενογλυκόλης (DEGS) 5% ἐπὶ CHROMOSORB W, 60 - 80 MESH. Ὡς φορεὺς ἐχρησιμοποιήθη ἥλιον κινούμενον μετὰ ταχύτητα 40 ml./min. Θερμοκρασία θαλάμου ἐξαερώσεως 300° C καὶ ἀνιχνευτοῦ 305° C. Διὰ τὰς αὐτουσίας λιπαρὰς ὕλας ὁ διαχωρισμὸς ἐγένετο εἰς θερμοκρασίαν στήλης 180° C (Σχῆμα 1). Διὰ τὴν ανάλυσιν τῶν ἐκ τῶν ἀριθμῶν Reichert - Meissl καὶ Polenske ληφθέντων ὡς ἄνω κλασμάτων αἰθυλεστέρων ἐχρησιμοποιήθη μέθοδος προγραμματισμοῦ τῆς θερμοκρασίας (Temperature Programming), ἥτοι, διὰ τὰ κατὰ Reichert - Meissl ἀποστάγματα θερμοκρασία 70 - 150° C ἐπιτευχθεῖσαι δι' αὐξήσεως κατὰ 10° C ἀνὰ πρῶτον λεπτὸν (Σχῆμα 3), διὰ δὲ τὰ κατὰ Polenske κλάσματα (Σχῆμα 4), ὡς καὶ τὸ αὐτουσίον βούτυρον (Σχῆμα 2), θερμοκρασία 108 - 203° C μετ' αὐξήσιν 10° C ἀνὰ πρῶτον λεπτόν.

\* Ἡ ἐν λόγῳ συσκευὴ ἐτέθη εἰς τὴν διάθεσιν τῶν συγγραφέων ὑπὸ τοῦ Εἰδικοῦ Πειραματικοῦ Ἐργαστηρίου τοῦ Ἑπιχειρηματικοῦ Ἐμπορίου, πρὸς τὸν Διευθυντὴν τοῦ ὁποίου κύριον Π. Κατσούλην θερμοὶ καὶ ἀπὸ τῆς θέσεως ταύτης ἐκφράζονται εὐχαριστίαι.

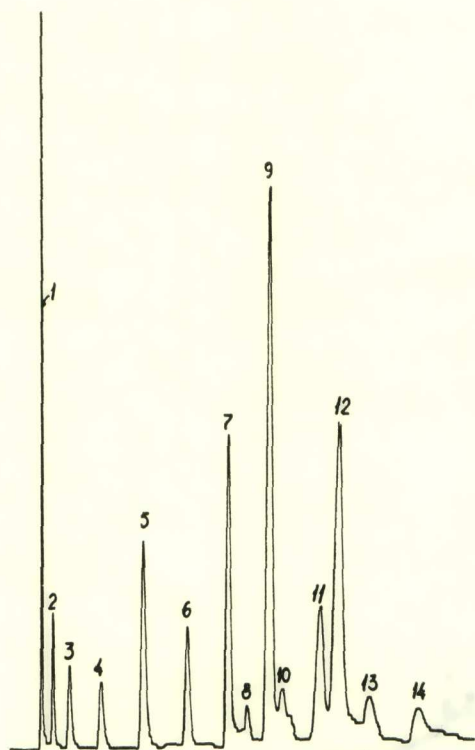
Ὑπολογισμὸς τῆς ποσότητος τῶν κατὰ Reichert - Meissl καὶ Polenske ἀποσταζόντων λιπαρῶν ὀξέων: Αἱ ἀεριοχρωματογραφικῶς προσδιορισθεῖσαι ἑκα-



Σχῆμα 1.—Τυπικὰ ἀεριοχρωματογραφήματα βαμβακελαίου πρὸ (α) καὶ μετὰ (β) ὕδρογόνωσιν.

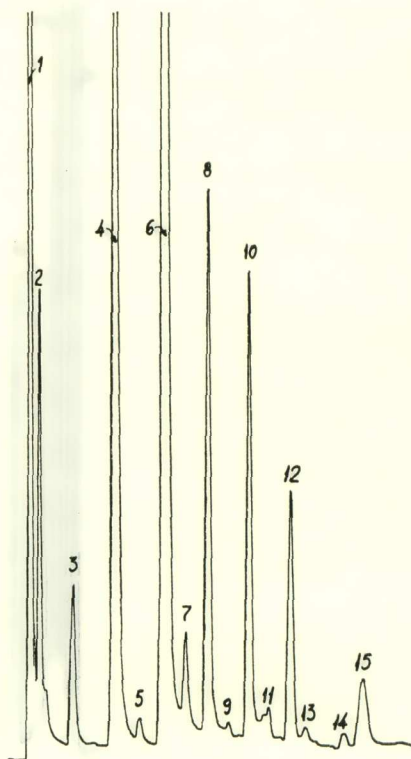
Θερμοκρασία στήλης 180°C. (1) Μέτωπον διαλύτου, (2) Καπρυλικὸς αἰθυλεστήρ, (3) Καπρινικὸς αἰθυλεστήρ, (4) Λαυρικὸς αἰθυλεστήρ, (5) Μυριστικὸς αἰθυλεστήρ, (6) Παλμιτικὸς αἰθυλεστήρ, (7) Στεατικὸς αἰθυλεστήρ, (8) Ἐλαικὸς αἰθυλεστήρ, (9) Λινελαϊκὸς αἰθυλεστήρ.

τοστιαῖα περιεκτικότητες τῶν κατὰ Reichert - Meissl ἀποσταζόντων ὀξέων βουτυρικοῦ, καπρονικοῦ, καπρυλικοῦ καὶ καπρινικοῦ διαιροῦνται διὰ τῶν μοριακῶν των βαρῶν (88, 116, 144 καὶ 172 ἀντιστοίχως), τὰ δὲ προκύπτοντα ἀποτελέσματα



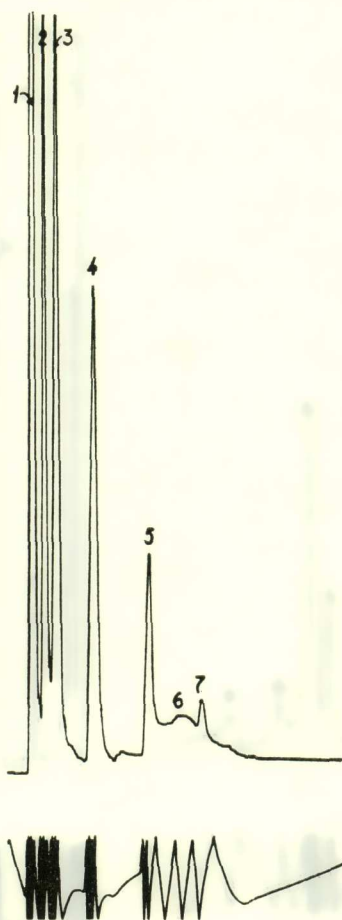
Σχήμα 2. — Τυπικόν αεριοχρωματογράφημα βουτύρου.

Προγραμματισμένη θερμοκρασία στήλης από 108 έως 203°C. (1) Μέτωπον διαλύτου, (2) Βουτυρικός αιθυλεστήρ, (3) Καπρονικός αιθυλεστήρ, (4) Καρυλικός αιθυλεστήρ, (5) Καρινικός αιθυλεστήρ, (6) Λαυρικός αιθυλεστήρ, (7) Μυριστικός αιθυλεστήρ, (8) Μυριστελαϊκός αιθυλεστήρ, (9) Παλμιτικός αιθυλεστήρ, (10) Παλμιτελαϊκός αιθυλεστήρ, (11) Στεατικός αιθυλεστήρ, (12) Ήλαιϊκός αιθυλεστήρ, (13) Λινελαϊκός αιθυλεστήρ, (14) Λινολενικός αιθυλεστήρ.



Σχήμα 3. — Τυπικόν αεριοχρωματογράφημα τοῦ κατὰ Reichert - Meissl ἀποστάγματος βουτύρου.

Προγραμματισμένη θερμοκρασία στήλης από 70 έως 150°C με αύξησιν 10°C ἀνά πρῶτον λεπτόν. (1) Μέτωπον (διαιθυλαιθέρ), (2) Αἰθανόλη, (3) Βουτυρικός αιθυλεστήρ, (4) Καπρονικός αιθυλεστήρ, (5) Καρυλικός αιθυλεστήρ, (6) Ἄγνωστου φύσεως προϊόντα διασπάσεως, (7) Καρινικός αιθυλεστήρ.



Σχήμα 4.—Τυπικόν αεριοχρωματογράφημα τοῦ κατὰ Rolenske ἀποστάγματος τοῦ βοτύρου.

Προγραμματισμένη θερμοκρασία στήλης ἀπὸ 108 ἕως 203°C μὲ ἀύξησιν 10°C ἀνά πρῶτον λεπτόν. (1) Μέτωπον (διαιθυλαιθέρ), (2) Αἰθανόλη. (3) Καπρονικός αἰθυλεστήρ, (4) Καπρυλικός αἰθυλεστήρ, (5) Πελαργονικός (C<sub>9</sub>:0) αἰθυλεστήρ, (6) Καπρινικός αἰθυλεστήρ, (7) Ἐνδεκυλικός (ἢ C<sub>10</sub>:1) αἰθυλεστήρ, (8) Λαυρικός αἰθυλεστήρ, (9) Δεκατριλικός (ἢ C<sub>12</sub>:1) αἰθυλεστήρ, (10) Μυριστικός αἰθυλεστήρ, (11) Μυριστελαϊκός αἰθυλεστήρ, (12) Παλμιτικός αἰθυλεστήρ, (13) Παλμιτελαϊκός αἰθυλεστήρ, (14) Στεατικός αἰθυλεστήρ, (15) Ἐλαϊκός αἰθυλεστήρ.



ἀνάγονται ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν (moles/100 moles). Οἱ ἀριθμοὶ οὗτοι πολλαπλασιαζόμενοι ἐπὶ τὰ ἀντίστοιχα μοριακὰ βάρη τῶν λιπαρῶν ὀξέων, ἐπὶ τὸν ἀριθμὸν Reichert - Meissl τῆς οὐσίας καὶ ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 0,100/5, δίδουν τὰς ἀκριβεῖς ποσότητες εἰς γραμμάρια ἑκάστου λιπαροῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον ἀποστάζει κατὰ Reichert - Meissl ἐξ 100 γραμμαρίων λιπαρῶς ὕλης. Λ.χ. εἰς βούτυρον ἀριθμοῦ Reichert - Meissl = 30,6, ἡ γραμμομοριακὴ σύστασις (moles/100 moles) τῶν ἀποσταχθέντων λιπαρῶν ὀξέων εὐρέθη :

Βουτυρικὸν . . . . .	51,0 %
Καπροικὸν . . . . .	33,8 %
Καπρυλικὸν . . . . .	12,9 %
Καπρινικὸν . . . . .	2,3 %

Ἡ ποσότης ἑκάστου ἐξ αὐτῶν, ἡ ὁποία ἀποστάζει ἐξ 100 γραμμαρίων βούτυρου, ἐκφραζομένη εἰς γραμμάρια εἶναι :

Βουτυρικὸν	$0,510 \times 30,6 \times 88 \times 0,100/5 = 2,73$
Καπροικὸν	$0,338 \times 30,6 \times 116 \times 0,100/5 = 2,40$
Καπρυλικὸν	$0,129 \times 30,6 \times 144 \times 0,100/5 = 1,13$
Καπρινικὸν	$0,023 \times 30,6 \times 172 \times 0,100/5 = 0,24$

Κατ' ἀνάλογον ἀκριβῶς τρόπον γίνεται ὁ ὑπολογισμὸς τῶν κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀριθμοῦ Polenske συλλεγομένων λιπαρῶν ὀξέων.

#### ΛΕΙΟΛΟΓΗΣΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς συστάσεως τῶν αὐτουσιῶν ὑπὸ μελέτην λιπαρῶν ὑλῶν (Πίναξ 1) προέκυψεν ὅτι κατὰ τὴν κατεργασίαν τῆς ὑδρογονώσεως σχηματίζονται ἱκαναὶ ποσότητες μέσων λιπαρῶν ὀξέων, ὡς καὶ μικρότεραι ποσότητες κατωτέρων λιπαρῶν ὀξέων μὴ ἀνευρισκομένων πρὸ τῆς ὑδρογονώσεως. Οὕτως, εἰς δείγματα βαμβακελαίου αἱ περιεκτικότητες τῶν ὀξέων καπρυλικοῦ καὶ καπρινικοῦ, τὰ ὁποῖα δὲν ὑπῆρχον πρὸ τῆς ὑδρογονώσεως, μετὰ ταύτην εὐρέθησαν κυμαινόμενα μεταξὺ 0,06 καὶ 0,25 %, αἱ δὲ περιεκτικότητες τῶν ὀξέων μυριστικοῦ καὶ λαυρικοῦ, τὰ ὁποῖα πρὸ τῆς ὑδρογονώσεως εἰς ἴχνη μόνον ἀνευρίσκοντο, μετὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ἀνῆλθον εἰς 0,95 - 1,50 % καὶ 1,49 - 2,58 % ἀντιστοίχως. Ἐξ ἄλλου, εἰς ὑδρογονωθὲν μείγμα πυρηνελαίου - σογιελαίου (70 : 30) ἀνευρέθη λαυρικὸν ὀξὺ εἰς ἀναλογίαν 0,45 %, μὴ ἀνευρισκόμενον πρὸ τῆς ὑδρογονώσεως.





Ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ συνολικοῦ ἀριθμοῦ καὶ τῶν ἀριθμῶν Reichert - Meissl καὶ Polenske εἰς τὰς ὑπὸ μελέτην ἀντουσίας λιπαρᾶς ὕλης, ὡς καὶ τὰ ἐξ αὐτῶν προκύπτοντα τυποποιημένα προϊόντα προέκρινεν ὅτι αἱ ἐν λόγῳ σταθεραὶ, καίτοι ἀποτελοῦν ἀναμφισβητήτως χαρακτηριστικὰ μεγέθη διὰ τὰς διαφόρους λιπαρᾶς ὕλης ὅταν αὐταὶ εἶναι ἀμιγεῖς, δὲν ἀποτελοῦν ὅμως προσθετικὰς ἰδιότητες καί, ὡς ἐκ τούτου, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν πρὸς εὗρεσιν τῆς συστάσεως μειγμάτων λιπαρῶν ὑλῶν, ἰδιαίτερος ὅταν μία ἐξ αὐτῶν εὐρίσκεται ὑπὸ πολὺ μικρὰν ἀναλογίαν, ὡς λ. χ. τὸ βούτυρον εἰς τὰ τυποποιημένα μαγειρικὰ λίπη (Πίναξ 1).

Οὕτως, εἰς τὸ τυποποιημένον ἐκ βαμβακελαίου προϊόν, ὁ ἀριθμὸς Reichert - Meissl εὐρέθη 1,8, ἥτοι μικρότερος τοῦ θεωρητικοῦ 2,1, ὁ ὁποῖος ὑπολογίζεται ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀριθμῶν Reichert - Meissl τοῦ ὕδρογονωθέντος βαμβακελαίου καὶ τοῦ χρησιμοποιηθέντος βουτύρου· ὁ ἀριθμὸς Polenske εὐρέθη 0,5, ἥτοι πολὺ μικρότερος τοῦ θεωρητικοῦ 0,8, ὁ δὲ συνολικὸς ἀριθμὸς εὐρέθη 4,7, ἥτοι μεγαλύτερος τοῦ θεωρητικοῦ 4,0. Εἰς τὸ τυποποιημένον ζωϊκὸν λίπος, ὁ ἀριθμὸς Reichert - Meissl εὐρέθη καὶ πάλιν μικρότερος τοῦ θεωρητικοῦ, ἥτοι 1,5 ἔναντι 1,7, οἱ ἀριθμοὶ ὅμως Polenske καὶ ὁ συνολικὸς εὐρέθησαν ἴσοι πρὸς τοὺς ἀντιστοίχους θεωρητικῶς ὑπολογιζομένους, πιθανῶς λόγῳ μηδαμνῆς εἰς μέσα λιπαρὰ ὀξεᾶ περιεκτικότητος τοῦ ζωϊκοῦ λίπους, ἢ ὁποία ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ μικροῦ ἀριθμοῦ Polenske αὐτοῦ. Τέλος, εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ μείγματος φοινικοπυρηνελαίου - βουτύρου (95 : 5), ὁ μὲν ἀριθμὸς Reichert - Meissl εὐρέθη σημαντικῶς μικρότερος τοῦ θεωρητικοῦ, ἥτοι 5,1 ἔναντι 5,6, οἱ δὲ ἀριθμοὶ Polenske καὶ ὁ συνολικὸς σημαντικῶς ἠϋξημένοι, ἥτοι 9,0 ἔναντι 8,4 καὶ 19,1 ἔναντι 17,1 ἀντιστοίχως.

Πρὸς διευκρίνισιν τῶν ἐν λόγῳ ἀνωμαλιῶν τὰ κατὰ Reichert - Meissl συλλεγόμενα κλάσματα ὑπεβλήθησαν, ὡς ἤδη ἀνεγράφη, εἰς ἀεριοχρωματογραφικὴν ἐξέτασιν, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὁποίας ὑπελογίσθησαν αἱ ποσότητες ἐκάστου τῶν λιπαρῶν ὀξεῶν, τὰ ὁποῖα ἀποστάζουν ἐξ 100 γραμμαρίων λιπαρᾶς ὕλης. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐν λόγῳ ὑπολογισμῶν, ἐν συνδυασμῶ πρὸς τὰς εἰς τὴν αὐτὴν ποσότητα λιπαρᾶς ὕλης ἀνευρισκομένης ποσότητος τῶν ἰδίων λιπαρῶν ὀξεῶν, παρέχονται εἰς τὸν Πίνακα 2.

Ἐκ τῶν ἐν λόγῳ πειραματικῶν στοιχείων συνάγονται τὰ ἐξῆς :

1) Τὸ ἀποστάζον κατὰ Reichert - Meissl ποσοστὸν τῶν κατωτέρων λιπαρῶν ὀξεῶν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τάξεως μεγέθους τῆς εἰς τὴν ὑπὸ μελέτην λιπαρᾶν ὕλην περιεκτικότητος αὐτῶν. Οὕτω, διὰ τὸ βουτυρικὸν ὄξύ, ὅταν ἡ περιεκτικότης αὐτοῦ εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 2 - 3 % (βούτυρον), ἀποστάζουν τὰ 96 % περίπου,

## Π Ι Ν Α Κ 2.

Περιεχόμενα και αποστάζοντα κατά Reichert - Meissl λιπαρά οξέα διαφόρων λιπαρών υλών  
(gr/100 gr. λιπαράς ύλης).

	C <sub>4</sub> :0	C <sub>6</sub> :0	C <sub>8</sub> :0	C <sub>10</sub> :0	'Αριθμός Reichert - Meissl	
					'Αναμενόμενος	Ευρεθείς
<i>Βούτυρον</i> . . . . .					—	30,6
Περιεχόμενα λιπαρά οξέα . . . . .	2,85	2,49	2,72	7,70		
Λιπαρά οξέα αποστάζοντα κατά Reichert - Meissl .	2,73	2,40	1,13	0,24		
<i>Φοινικοπηρημέλαιον</i> . . . . .					—	4,3
Περιεχόμενα λιπαρά οξέα . . . . .	—	0,52	5,17	4,71		
Λιπαρά οξέα αποστάζοντα κατά Reichert - Meissl .	—	0,18	0,98	0,025		
<i>Φοινικοπηρημέλαιον + 5% βούτυρον</i> . . . . .					5,6	5,1
Περιεχόμενα λιπαρά οξέα . . . . .	0,14	0,62	5,06	4,86		
Λιπαρά οξέα αποστάζοντα κατά Reichert - Meissl .	0,10	0,28	0,94	0,035		
<i>Ζωϊκόν λίπος</i> . . . . .					—	0,2
Περιεχόμενα λιπαρά οξέα . . . . .	—	—	0,10	0,10		
Λιπαρά οξέα αποστάζοντα κατά Reichert - Meissl .	—	—	0,04	0,01		
<i>Ζωϊκόν λίπος + 5% βούτυρον</i> . . . . .					1,7	1,5
Περιεχόμενα λιπαρά οξέα . . . . .	0,14	0,12	0,23	0,48		
Λιπαρά οξέα αποστάζοντα κατά Reichert - Meissl .	0,10	0,10	0,14	0,02		



ένῳ, ὅταν ἡ περιεκτικότης αὐτοῦ εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 0,1-0,2%, ἀποστάζουν μόνον τὰ 70-78%.

2) Τὸ ἀποστάζον κατὰ Reichert - Meissl ποσοστὸν ἐκάστου τῶν λιπαρῶν ὀξέων εἶναι μεγαλύτερον, ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ποσότης τῶν συναποσταζόντων λιπαρῶν ὀξέων μικροτέρου μοριακοῦ βάρους. Οὕτω λ.χ. εἰς τὸ βούτυρον τὸ καπρονικὸν ὀξὺ ἀποστάζει εἰς ποσοστὸν περίπου 95%, λόγῳ συναποστάξεως ἴσης περι-που ποσότητος βουτυρικοῦ ὀξέος, ἐνῳ εἰς τὸ φοινικοπυρηνέλαιον ἀποστάζει εἰς ποσοστὸν μόνον 35%, ὡς ἐκ τῆς μὴ ὑπάρξεως βουτυρικοῦ ὀξέος, εἰς δὲ τὸ τυποποιημένον ζωϊκὸν λίπος, καίτοι ἡ εἰς καπρονικὸν ὀξὺ περιεκτικότης εἶναι περίπου 5 φορὰς μικρότερα τῆς τοῦ φοινικοπυρηνελαίου, ἡ ὑπαρξίς ἴσης περι-που ποσότητος βουτυρικοῦ ὀξέος προξενεῖ ἀπόσταξιν τοῦ καπρονικοῦ εἰς ποσοστὸν 78%. Τέλος, εἰς τὸ βούτυρον διὰ τῆς συγχρόνου ἀποστάξεως ἱκανῶν ποσοτήτων βουτυρικοῦ καὶ καπρονικοῦ ὀξέος συμπαρασύρεται καπρυλικὸν ὀξὺ εἰς ποσοστὸν 42% τῆς συνολικῆς του ποσότητος, ἐνῳ εἰς τὸ φοινικοπυρηνέλαιον καὶ τὸ μείγμα τούτου μετὰ βουτύρου (95:5), ὅπου αἱ συναποστάζουσαι ποσότητες βουτυρικοῦ καὶ καπρονικοῦ ὀξέος εἶναι πολὺ μικραῖ, τὸ καπρυλικὸν ὀξὺ ἀποστάζει εἰς ποσοστὸν 18% μόνον, καίτοι εὐρίσκεται ἀρχικῶς εἰς περιεκτικότητα διπλασίαν τῆς τοῦ βουτύρου. Εἰς τὸν τελευταῖον δὲ τοῦτον λόγον ὀφείλεται προφανῶς καὶ τὸ ὅτι, ἡ διὰ προσθήκης 5% βουτύρου ἐπερχομένη μικρὰ αὐξήσις τοῦ ἀριθμοῦ Reichert - Meissl τοῦ μείγματος φοινικοπυρηνελαίου - βουτύρου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα σημαντικωτάτην αὐξήσιν τοῦ ἀριθμοῦ Polenske, ἔτι δὲ σημαντικωτέραν αὐξήσιν τοῦ συνολικοῦ ἀριθμοῦ.

3) Ὄταν ἡ εἰς τὴν ἐξεταζομένην λιπαρὰν ὕλην περιεχομένη ποσότης τῶν ὀξέων καπρυλικοῦ, καπρονικοῦ, λαυρικοῦ καὶ μυριστικοῦ εἶναι σημαντικῶς ἠϋξημένη, ὁ σχετικῶς ὑψηλὸς ἀριθμὸς Polenske προκύπτει δι' ἀντιστοίχου μειώσεως τοῦ ἀριθμοῦ Reichert - Meissl, ἥτοι διὰ συγκρατήσεως ἑνὸς τμήματος τῶν κατὰ Reichert - Meissl λαμβανομένων ὀξέων. Παρατηροῦμεν δηλαδὴ ὅτι, παρὰ τὰς σημαντικὰς διαφορὰς μεταξὺ τῶν προσδιορισθέντων καὶ τῶν θεωρητικῶν ἀριθμῶν Reichert - Meissl καὶ Polenske τοῦ μείγματος φοινικοπυρηνελαίου - βουτύρου (95:5), τὸ ἄθροισμα τῶν ἀριθμῶν τούτων συμπίπτει μὲ τὸ θεωρητικόν, ἥτοι εὐρεθὲν 14,1 ἔναντι θεωρητικοῦ 14,0.

#### Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α Τ Α

Ὡς ἄμεσον ἐπακόλουθον τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ Reichert - Meissl ἑνὸς τυποποιημένου μαγειρικοῦ λίπους πρὸς ὑπο-



λογισμόν τῆς εἰς βούτυρον περιεκτικότητος αὐτοῦ, τὰ προκύπτοντα ἀποτελέσματα δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἀσφαλῆ, διὰ τοὺς ἑξῆς λόγους :

1) Τὸ ποσοστὸν τῶν κατὰ Reichert - Meissl ἀποσταζόντων λιπαρῶν ὀξέων, τὰ ὁποῖα προέρχονται ἐκ τοῦ προστεθέντος βουτύρου, εἶναι μικρότερον τοῦ θεωρητικοῦ, δηλαδή τοῦ ποσοστοῦ τὸ ὁποῖον ἀποστάζει ἐκ τῆς αὐτῆς ποσότητος ἀμυγῶς βουτύρου.

2) Τόσον ὁ λευκὸς προσδιορισμὸς, ὅσον καὶ ὁ ἀριθμὸς Reichert - Meissl τῆς πρώτης ὕλης (ὑδρογονωμένον φυτικὸν ἢ ζωϊκὸν λίπος) εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 0,2 - 0,6, ἀντιπροσωπεύουν δηλαδή ἕκαστον ποσοστὸν 20 - 40 % τοῦ προσδιοριζομένου ἀριθμοῦ Reichert - Meissl.

Πρὸς ἄρσιν τῶν ὡς ἄνω δυσχερειῶν ἐπενοήθη μία μέθοδος ἐλέγχου, ἡ ὁποία στηρίζεται εἰς προσδιορισμὸν τοῦ ἀριθμοῦ Reichert - Meissl μετὰ προηγουμένην ἀνάμειξιν τοῦ πρὸς ἔλεγχον τυποποιημένου λίπους μετ' ἴσης ποσότητος προτύπου λιπαρᾶς ὕλης γνωστοῦ ἀριθμοῦ Reichert - Meissl, περιεχοῦσης βούτυρον εἰς ἀναλογίαν 30% περίπου. Τοιοῦτοτρόπως, ὁ προσδιοριζόμενος ἀριθμὸς Reichert - Meissl τοῦ ὡς ἄνω προκύπτοντος μείγματος ἐκτελεῖται πάντοτε ὑπὸ συνθήκας ἐντελῶς ἀναλόγου πρὸς τὰς τῆς προτύπου λιπαρᾶς ὕλης, ὁ δὲ λευκὸς προσδιορισμὸς ἀντιπροσωπεύει ποσοστὸν κυμαινόμενον περὶ τὸ 5% μόνον τῆς προσδιοριζομένης τιμῆς. Ἡ ἐν λόγω μέθοδος, ἡ ὁποία εἰς ὅλας τὰς ἐξετασθείσας περιπτώσεις ἀπεδείχθη λίαν ἱκανοποιητικὴ, ἔχει ὡς ἑξῆς :

Παρασκευάζεται μείγμα βουτύρου - ὑδρογονωμένου φυτικοῦ λίπους εἰς ἀναλογίας 3 : 7 κατὰ βάρους καὶ προσδιορίζεται ὁ ἀριθμὸς Reichert - Meissl αὐτοῦ εἰς τριπλοῦν. Τὸ μείγμα τοῦτο φυλάσσεται εἰς τὸ ἐργαστήριον ὡς πρότυπον.

Τὸ πρὸς ἔλεγχον τυποποιημένον μαγειρικὸν λίπος ἀναμειγνύεται μετὰ τοῦ ἀνωτέρω προτύπου μείγματος εἰς ἀναλογίαν 1 : 1 καὶ προσδιορίζεται ὁ ἀριθμὸς Reichert - Meissl αὐτοῦ. Ὁ πραγματικὸς ἀριθμὸς Reichert - Meissl τῆς ὑπὸ ἔλεγχον τυποποιημένης λιπαρᾶς ὕλης δίδεται προφανῶς ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$R = 2 \cdot R_0 - R_{\pi_0}$$

ὅπου  $R_{\pi_0}$  ὁ ἀριθμὸς Reichert - Meissl τοῦ προτύπου μείγματος καὶ  $R_0$  ἡ ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ προκύψασα τιμὴ (δηλαδή ὁ ἀριθμὸς Reichert - Meissl τοῦ μείγματος 1 : 1).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΓΑΛΑΝΟΣ, Σ. Δ. : «Χημεία Τροφίμων και Εύφραντιζών», Τόμ. 2, σελ. 101, 'Αθήνα, 1947.
2. MEHLENBACHER, V. C. : «Standard Methods in the Fat and Oil Industry», in «Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids» edited by R. T. Holman, W. O. Lundberg and T. Malkin, Vol. 5, p. 3, Pergamon Press, 1958.
3. VALENTINO, F. P., L. BONIFORTI and P. MONICELLI : Riv. Ital. Sost. Gras., 42, 28 (1965).
4. WINTON, A. L. and K. B. WINTON : «The Analysis of Foods», p. 785, John Wiley and Sons, Inc., 1947.

## S U M M A R Y

Characteristic gas - chromatographic patterns (see table 1) of fatty - acid ethyl esters are given for some of the most commonly used fatty materials of Greek origin (olive oil, seed oils, hydrogenated oils, animal fats, butter and standardized margarine products which — according to Greek laws — should contain at least 5 % butter). Quantitative data concerning the small quantities of short - chain fatty acids formed during the hydrogenation process are also provided by this series of gas - chromatographic analyses.

Furthermore, gas-chromatographic analysis of fatty - acid ethyl-esters has been utilized for the purpose of defining the limits between which classical standard methods of testing the butter content of margarines — based on the determination of Reichert - Meissl and Polenske values — can give reliable results. Namely, by determining the Reichert - Meissl, Polenske and total values of margarine samples prepared in our laboratory by adding 5 % of butter into hydrogenated oils or animal fats (all these fatty materials having previously been submitted to the same analytical determinations), it was found that this kind of analysis should not be accepted as giving accurate and reliable results. This is due to the fact that in those cases where butter is contained in proportions as low as 5 % (see table 2), although they are indeed additive in mixtures containing large amounts of each ingredient. By gas - chromatographic analysis of the fatty - acid fractions obtained during the determination

of Reichert - Meissl and Polenske values, the quantities of each fatty acid collected in these fractions were calculated and compared to the quantities originally present in the same amount of fatty material submitted to analysis. Thus, rules governing the extent of distillation of short-chain fatty acids during these determinations can be postulated, explaining satisfactorily the observed deviations.

Finally, on the basis of this kind of data a modification of the method has been devised in order that the resulting Reichert - Meissl and Polenske values of margarine samples will be reliable.