ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ 1, 2 & 4

ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΛΑΙΩΝ

Ελεύθερη Οξύτητα

Αριθμός Υπεροξειδίων

Λίπος κατά Soxhlet

Ανίχνευση Αντιοξειδωτικών & Νοθείας ελαιολάδου

ΑΡΓΥΡΩ ΜΠΕΚΑΤΩΡΟΥ, PhD

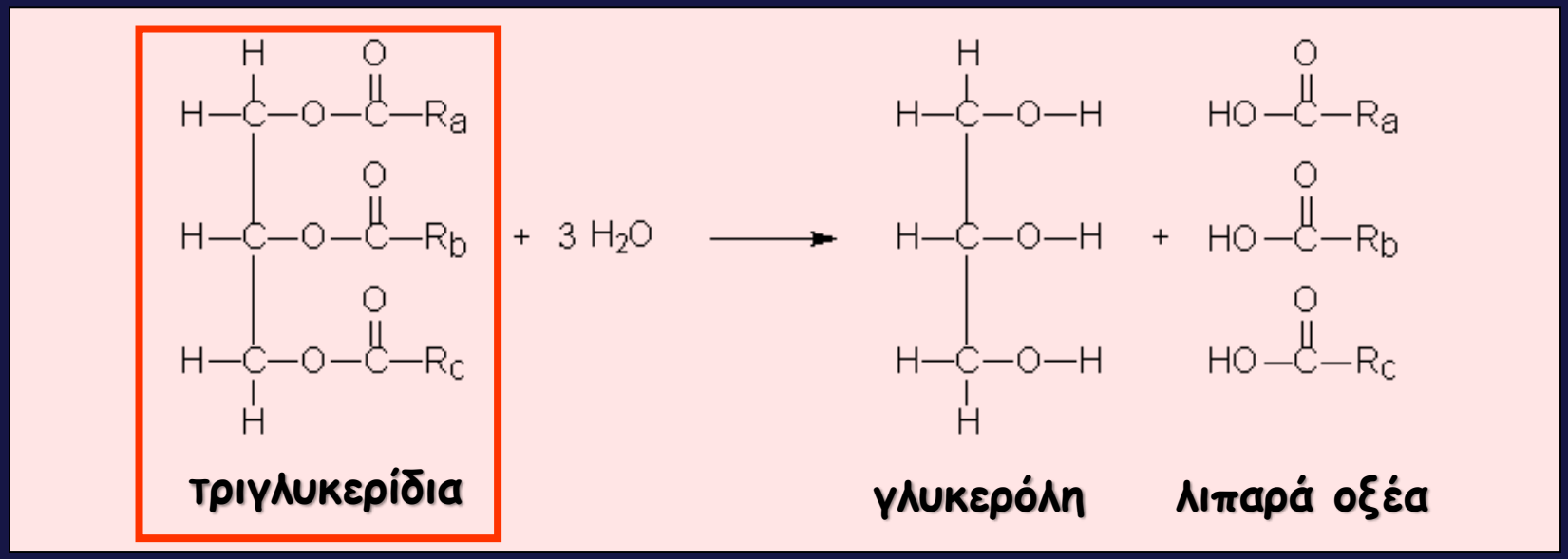
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ

ΠΑΤΡΑ 2025

Λίπη & έλαια (Λιπίδια)

Τα εδώδιμα λίπη & έλαια ανήκουν στην ίδια κατηγορία βιολογικών μορίων, τα λιπίδια (εστέρες της τρισθενούς αλκοόλης γλυκερόλης με λιπαρά οξέα)

Γενικός τύπος



Εστέρες της γλυκερόλης με λιπαρά οξέα (ακυλο-γλυκερόλες)

Λίπη & έλαια (Λιπίδια)

Τα λιπίδια:

- **λίπη** = στερεά λιπίδια
- **έλαια** = υγρά λιπίδια
- διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες όπως αιθέρας, πετρελαϊκός αιθέρας, χλωροφόρμιο, βενζόλιο
- είναι αδιάλυτα στο νερό

Λίπη & έλαια (Λιπίδια)

Τα λιπαρά οξέα:

RCOOH

- 4-36 C (ζυγός αριθμός)
- ευθεία αλυσίδα
- **κορεσμένα** (κυρίως τα στερεά λίπη)
- & **ακόρεστα** (κυρίως τα υγρά έλαια):

όπου συνήθως:	1ος διπλός δεσμός:	C9=C10
	2ος διπλός δεσμός:	C12=C13
	3ος διπλός δεσμός:	C15=C16

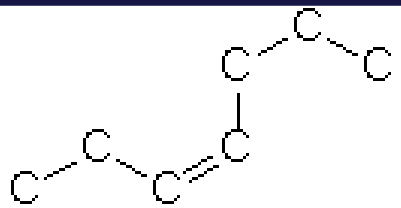
Λίπη & έλαια (Λιπίδια)

Τα λιπαρά οξέα:

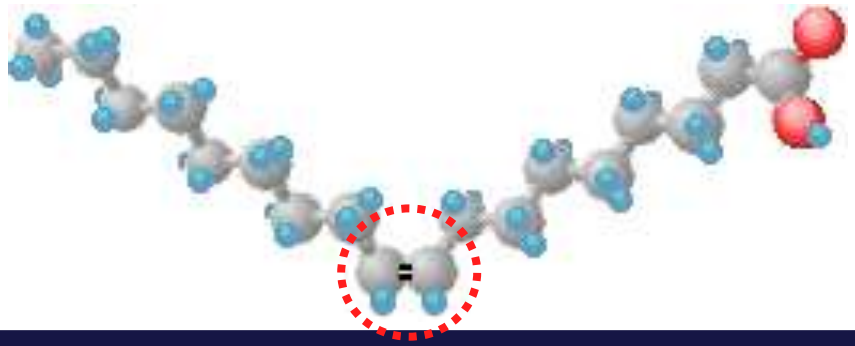
- διαμόρφωση διπλών δεσμών cis ή trans:

κορεσμένα

trans-ακόρεστα



cis-ακόρεστα



Cis-9-δεκαοκτενοϊκό οξύ
(Ελαϊκό οξύ)

Trans-9-δεκαοκτενοϊκό οξύ
(Ελαϊδικό οξύ)

Ονοματολογία & περιγραφή μερικών από τα κοινά λιπαρά οξέα				
Κοινή ονομασία	Άτομα-C	Διπλοί δεσμοί	Επιστημονική Ονομασία	Πηγές
Κεκορεσμένα				
Βουτυρικό	4	0	Βουτανοϊκό οξύ	βούτυρο
Καπροϊκό	6	0	Εξανοϊκό οξύ	βούτυρο
Καπρυλικό	8	0	Οκτανοϊκό οξύ	κοκόλιπος
Καπρικό	10	0	Δεκανοϊκό οξύ	κοκόλιπος
Λαουρικό	12	0	Δωδεκανοϊκό οξύ	έλαιο καρύδας
Μυριστικό	14	0	Δεκατετρανοϊκό οξύ	φοινικοπυρηνέλαιο
Παλμιτικό	16	0	Δεκαεξανοϊκό οξύ	φοινικέλαιο
Στεατικό	18	0	Δεκαοκτανοϊκό οξύ	ζωικά λίπη
Αραχιδικό	20	0	Εικοσανοϊκό οξύ	φυστικέλαιο, ιχθυέλαιο
Βεχενικό	22	0	Εικοσιδυανοϊκό οξύ	κραμβέλαιο
Λιγνοκηρικό	24	0	Εικοσιτεσσερανοϊκό οξύ	όλες οι λιπαρές ύλες

Ονοματολογία & περιγραφή μερικών από τα κοινά λιπαρά οξέα				
Ακόρεστα μονοενικά				
Παλμιτελαϊκό	16	1	9-δεκαεξενοϊκό	ζωικά λίπη
Ελαϊκό	18	1	9(cis)-δεκαοκτενοϊκό	ελαιόλαδο, όλες οι λιπαρές ύλες
Ελαϊδικό	18	1	9(trans)-δεκαοκτενοϊκό	ζωικά λίπη, υδρογονωμένα
Βαξενικό	18	1	11- δεκαοκτενοϊκό	βούτυρο
Γαδελαϊκο	20	1	9-εικοσαενοϊκό	ιχθυέλαιο
Ακόρεστα διενικά				
Λινελαϊκό	18	2	9,12(cis-cis)-δεκαοκταδιενοϊκό	όλες οι λιπαρές ύλες
Λινελαιδικό	18	2	9,12(cis-trans)-δεκαοκταδιενοϊκό	υδρογονωμένα
Ακόρεστα τριενικά				
α-λινολενικό	18	3	9,12,15-δεκαοκτατριενοϊκό	όλες οι λιπαρές ύλες
γ-λινολεϊκό (GLA)	18	3	6,9,12-δεκαοκτατριενοϊκό	βοραγέλαιο
Άλλα πολυακόρεστα				
Αραχιδονικό (AA)	20	4	5,8,11,14-εικοσιτετραενοϊκό	λιπίδια οργάνων (συκώτι κλπ)
EPA	20	5	5,8,11,14,17-εικοσιπεντενοϊκό	ιχθυέλαιο
Ερουκικό	22	1	13-εικοσιδυοενοϊκό	κραμβέλαιο
DHA	22	6	4,7,10,13,16,19-εικοσιδυεξαενοϊκό	ιχθυέλαιο

	Κορεσμένα	Μονοακόρεστα	Πολυακόρεστα	Χολεστερόλη	Βιταμίνη Ε
	g/100g	g/100g	g/100g	mg/100g	mg/100g
Ζωικά λίπη					
Λαρδί	40.8	43.8	9.6	93	0.00
Βούτυρο	54.0	19.8	2.6	230	2.00
Φυτικά λίπη					
Κοκόλιπος	85.2	6.6	1.7	0	0.66
Φοινικέλαιο	45.3	41.6	8.3	0	33.12
Βαμβακέλαιο	25.5	21.3	48.1	0	42.77
Σιτέλαιο	18.8	15.9	60.7	0	136.65
Σογιέλαιο	14.5	23.2	56.5	0	16.29
Ελαιόλαδο	14.0	69.7	11.2	0	5.10
Αραβοσιτέλαιο	12.7	24.7	57.8	0	17.24
Ηλιανθέλαιο	11.9	20.2	63.0	0	49.0
Έλαιο ατρακτυλίδας	10.2	12.6	72.1	0	40.68
Κραμβέλαιο	5.3	64.3	24.8	0	22.21

Οι λιπαρές ύλες στα τρόφιμα:

- προσδίδουν οσμή & γεύση
- αίσθημα κορεσμού
- μέσο εναλλαγής θερμότητας
- ευχάριστη λήψη (π.χ. έλαια σαλάτας & dressings)
- υφή (π.χ. shortenings στα μπισκότα κ.λπ.)
- παρασκευή ειδικών προϊόντων (π.χ. σοκολάτες, προϊόντα αρτοποιίας & ζαχαροπλαστικής)

Ασκήσεις 1-2: Ανάλυση ελαίων

Άσκηση 1

α. **Προσδιορισμός βαθμού οξύτητας**
(δείκτης ποιότητας & νοθείας)

β. **Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων**

γ. **Φασματοφωτομετρική εξέταση στο υπεριώδες**
(δείκτες K232, K270, ΔK)

Άσκηση 2

β. **Προσδιορισμός αριθμού σαπωνοποίησης**
(δείκτης μέσου ΜΒ της λιπαρής ύλης & νοθείας)

γ. **Προσδιορισμός αριθμού ιωδίου**
(δείκτης ακόρεστου χαρακτήρα & νοθείας)

Άσκηση 4

α. **Προσδιορισμός ολικού λίπους με εκχύλιση κατά Soxhlet**

β. **Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας με παραφινέλαιο στο λάδι με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)**

Άσκηση 1: Ανάλυση ελαίων

α. Προσδιορισμός βαθμού οξύτητας

- εξαρτάται από τρόπο παραλαβής & διατήρησης του ελαίου
- βοηθά στον προσδιορισμό αλλοίωσης & νοθείας

Οφείλεται στα ελεύθερα λιπαρά οξέα

- υπάρχουν φυσιολογικά σε όλες τις λιπαρές ύλες
- το ποσοστό τους αποτελεί κριτήριο ποιότητας

! ! λιπαρές ύλες με **οξέα μικρού ΜΒ** (φοινικοπηρυνέλαιο, κοκόλιπος κ.α.) δημιουργούν προβλήματα (π.χ. στο τηγάνισμα), λόγω υδρόλυσης σε ελεύθερα οξέα με δυσάρεστη γεύση

α. Προσδιορισμός βαθμού οξύτητας

Ορισμοί βαθμού οξύτητας

1. **κατά Reichert-Meissl**

ml 0.1 N αλκαλίου για την εξουδετέρωση των **διαλυτών** στο νερό λιπαρών οξέων που αποστάζουν υπό ειδικές συνθήκες από 5 g λιπαρής ύλης (κυρίως C4-6)

2. **κατά Polenske**

ml 0.1 N αλκαλίου για την εξουδετέρωση των **αδιάλυτων** στο νερό λιπαρών οξέων που αποστάζουν υπό ειδικές συνθήκες από 5 g λιπαρής ύλης (κυρίως C8-14)

3. **κατά Kirshner**

ml 0.1 N αλκαλίου για την εξουδετέρωση των **υδατοδιαλυτών πτητικών λιπαρών οξέων** που σχηματίζουν διαλυτά άλατα με Ag και αποστάζουν υπό ειδικές συνθήκες από 5 g λιπαρής ύλης (βουτυρικό)

α. Προσδιορισμός βαθμού οξύτητας

4. κατά Kottstorfer

ml 0.1 N αλκαλίου για την εξουδετέρωση των **ελεύθερων λιπαρών οξέων** που περιέχονται σε 100 g λιπαρής ύλης

5. κατά Burstyn

ml 0.1 N αλκαλίου για την εξουδετέρωση των **ελεύθερων λιπαρών οξέων** που περιέχονται σε 100 ml λιπαρής ύλης

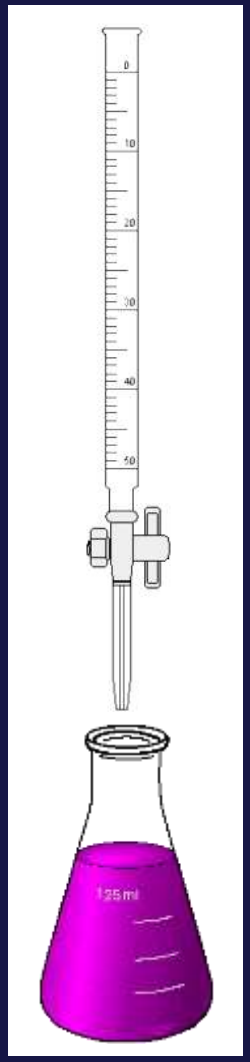
*** η οξύτητα εκφράζεται συχνά σε ελαϊκό οξύ % και υπολογίζεται με πολλαπλασιασμό του βαθμού οξύτητας κατά Kottstorfer επί τον συντελεστή 0,02823.

α. Προσδιορισμός βαθμού οξύτητας κατά Kottstorfer

Μέθοδος

- Διάλυση 8-10 g λιπαρής ύλης σε 40 ml ισομερούς μίγματος αιθέρα - αλκοόλης (εξουδετερωμένο με 0.1 N NaOH)

- ογκομέτρηση με 0.1 N NaOH & δείκτη φαινολοφθαλεΐνη (1% αλκοολικό δ/μα)



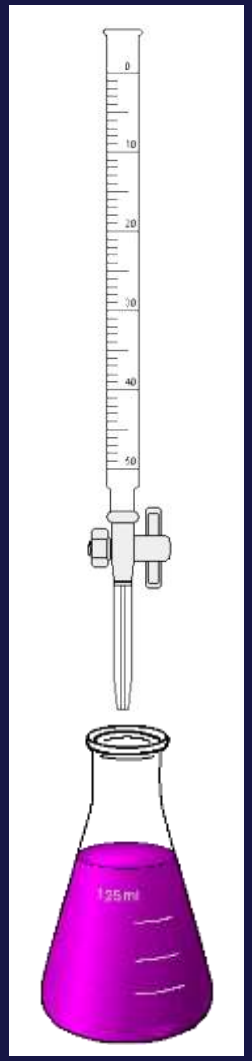
α. Προσδιορισμός βαθμού οξύτητας κατά Kottstorfer

Αντιδραστήρια

1. μίγμα αιθέρα & αλκοόλης:
   οργανικός διαλύτης κατάλληλος για την διάλυση τόσο της λιπαρής ύλης όσο και του υδατικού NaOH

2. NaOH N/10
   πρότυπο διάλυμα ογκομέτρησης

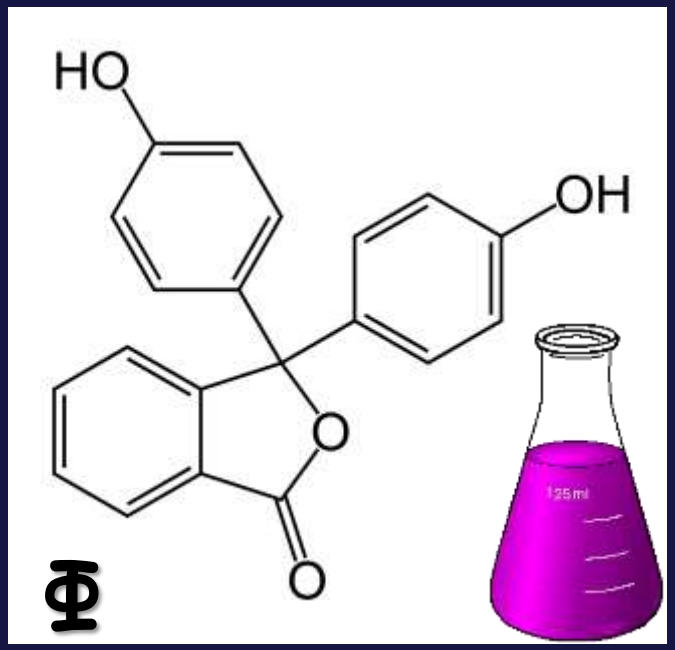
3. φαινολοφθαλεΐνη
   δείκτης (1% αλκοολικό δ/μα)



Άσκηση 1: Ανάλυση ελαίων

Φαινολοφθαλεΐνη

- οξεοβασικός δείκτης (pH)
- αδιάλυτη νερό
- διαλυτή στην αλκοόλη
- άχρωμη σε όξινο pH
- ροζ σε αλκαλικό pH



Φ		$H_2\Phi$		Φ^{2-}		$\Phi(OH)^{3-}$
ισχυρά όξινο pH πορτοκαλί	$\rightleftharpoons$	όξινο pH άχρωμη	$\rightleftharpoons$	βασικό pH ρόζ	$\rightleftharpoons$	ισχυρά βασικό pH άχρωμη

β. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

- Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για διαπίστωση της **οξειδωτικής τάγγισης** σε ακόρεστα λίπη και έλαια.
- Αποτελεί μέτρο του βαθμού στον οποίο ένα δείγμα ελαίου έχει υποστεί πρωτογενή οξείδωση.
- Οι λιπαρές ύλες λάδια με υψηλό βαθμό ακορεστότητας είναι πιο ευαίσθητα στην αυτοοξείδωση.
- Ο **αριθμός υπεροξειδίων (ΑΟ) ορίζεται ως η ποσότητα υπεροξειδίου του οξυγόνου (H_2O_2) ανά kg λίπους ή ελαίου.** Παραδοσιακά αυτό εκφραζόταν σε μονάδες χιλιοστοϊσοδύναμων (**mEq**), αν και σε μονάδες SI καταλληλότερη επιλογή είναι σε **mmol** ανά kg. (* **1 mEq O_2** = 1 mmol/2 = **0,5 mmol O_2**)
- Οι ΑΟ των φρέσκων ελαίων είναι <**10 mEq/kg**. Όταν ο ΑΟ είναι **30-40 mEq/kg** γίνεται αντιληπτή η γεύση τάγγισης.

β. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

Αυτοξείδωση λιπών & ελαίων

Σχηματισμός ριζών

$$A\text{-}B \xrightarrow{\text{Ομόλυση}} I^{\bullet}$$

Έναρξη

$$R\text{-}H + I^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + I\text{-}H$$

Διάδοση

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + R\text{-}H \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

Τερματισμός

$$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \longrightarrow ROOR + O_2$$

$$RO^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R$$

$$ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow \text{Σταθερό προϊόν}$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}R \ (\text{διμερή})$$

https://www.intechopen.com/chapters/42267

β. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

- Ο ΑΟ προσδιορίζεται με μέτρηση της ποσότητας I_2 που σχηματίζεται από την αντίδραση των υπεροξειδίων (που υπάρχουν στο δείγμα) με ιόντα I^-

$$2I^- + H_2O + R\text{-}OOH \rightarrow R\text{-}OH + 2\,OH^- + I_2$$

- Η βάση που παράγεται απορροφάται από την περίσσεια του οξικού οξέος που υπάρχει στο μίγμα. Το I_2 που απελευθερώνεται τιτλοδοτείται με θειοθειικό νάτριο (και δείκτη άμυλο)

$$2\,S_2O_3^{-2} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2\,I^-$$

- Οι όξινες συνθήκες (περίσσεια οξικού οξέος) εμποδίζουν τον σχηματισμό υποϊωδιώδους (IO^-) που θα παρεμπόδιζε την αντίδραση.

Προσοχή: η προσθήκη του δείκτη αμύλου γίνεται μόνο κοντά στο τελικό σημείο επειδή σε υψηλή συγκέντρωση I2 το άμυλο αποσυντίθεται σε προϊόντα των οποίων οι ιδιότητες δείκτη δεν είναι εντελώς αναστρέψιμες.

β. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

Αντιδραστήρια

1. Διάλυμα glacial CH_3COOH
2. Κορεσμένο διάλυμα KI
3. Πρότυπο διάλυμα N/100 $Na_2S_2O_3$
4. Δείκτης αμύλου
5. Χλωροφόρμιο

Σε κωνική φιάλη με εσμυρισμένο πώμα (φιάλη ιωδίου) ζυγίζεται ποσότητα δείγματος, με ακρίβεια 0,001 g, με τη βοήθεια του πίνακα:

Εκτιμώμενος Α.Υ. (meq O_2/kg)	Μάζα δείγματος (g)
0 – 12	5.0 – 2.0
12 – 20	2.0 – 1.2
20 – 30	1.2 – 0.8
30 – 50	0.8 – 0.5
50 – 90	0.5 – 0.3

β. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

Πορεία

- Προσθήκη 10 mL χλωροφορμίου και ανάδευση για διάλυση.
- Προσθήκη 15 mL οξικού οξέος & 1 mL κορεσ. δ/τος KI.
- Πωματισμός, ανακίνηση 1 min & παραμονή σε σκοτεινό χώρο για 5 min.
- Προσθήκη 75 mL αποσταγμένου νερού
- Ογκομέτρηση με 0,01 N $Na_2S_2O_3$, με άμυλο ως δείκτη.
- Εκτέλεση παράλληλα λευκού προσδιορισμού (χωρίς τη λιπαρή ύλη).
- Αν καταναλωθούν >0,05 mL $Na_2S_2O_3$ για το λευκό προσδιορισμό, απαιτείται αντικατάσταση των αντιδραστηρίων.

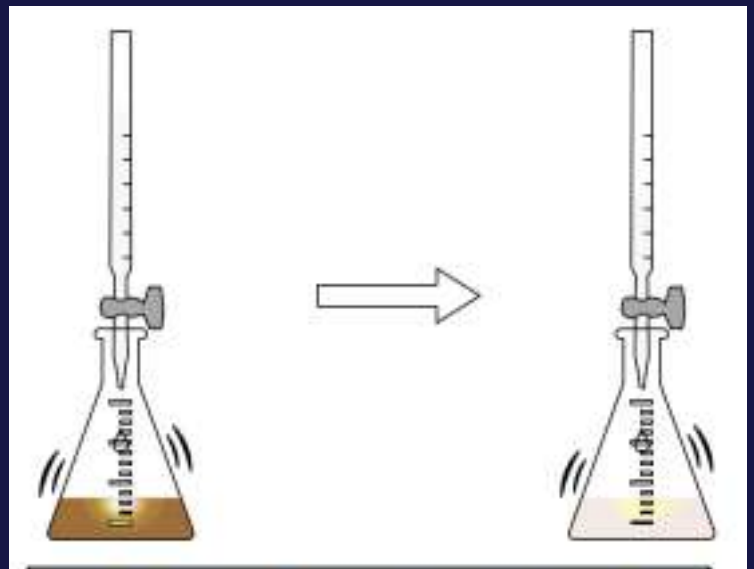


Fig 1. Iodine-Sodium Thiosulfate Titration.

β. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

Πορεία

- Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφράζεται σε **meq** ενεργού οξυγόνου/kg ελαιολάδου και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A.Y. = \frac{[(V_1 - V_2) \times C \times 1000]}{\gamma}$$

όπου:

- V1 = mL $Na_2S_2O_3$ 0,01 N για το δείγμα
- V2 = mL $Na_2S_2O_3$ 0,01 N για τον λευκό προσδιορισμό
- C = συγκέντρωση $Na_2S_2O_3$
- γ = βάρος δείγματος (g)

Αντιδράσεις:

$$R - OOH + 4H^+ + 2I^- \rightarrow ROH + I_2 + 2H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

γ. Φασματοφωτομετρική εξέταση ελαιών στο υπεριώδες (δείκτες K232, K270, ΔK)

Πορεία

- Με φασματοφωτομετρική εξέταση (ΦΕ) στο UV (200–300 nm) λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την **ποιότητα και γνησιότητα του ελαιολάδου** και τις συνθήκες διατήρησής του. Π.χ. χαμηλή απορρόφηση υποδεικνύει καλής ποιότητας ελαιόλαδο.

- Περιλαμβάνει μέτρηση της απορρόφησης σε 232 nm (K232) & 270 nm (K270) καθώς και προσδιορισμό του συντελεστή απόσβεσης K στα αντίστοιχα μήκη κύματος, χρησιμοποιώντας τη σχέση: $K_\lambda = A_\lambda / (C \times b)$

Άσκηση 1: Ανάλυση ελαίων

γ. Φασματοφωτομετρική εξέταση ελαιών στο υπεριώδες (δείκτες K232, K270, ΔK)

Πορεία

$$K_\lambda = A_\lambda / (C \times b)$$

όπου

A_λ: απορρόφηση στο μήκος κύματος λ,

C: συγκέντρωση του δ/τος σε g/100 mL

b: μήκος οπτικής διαδρομής ακτινοβολίας μέσα απ' το δείγμα (cm).

- Η απορρόφηση στα 232 nm οφείλεται στα υδροϋπεροξείδια, που παράγονται σε πρωταρχικό στάδιο οξείδωσης και στα συζυγή διένια, τα οποία αποτελούν προϊόντα ενδιάμεσης κατάστασης οξείδωσης.
- Η απορρόφηση στα 270 nm οφείλεται στις καρβονυλικές ομάδες, που είναι δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης και στα συζυγή τριένια, που παράγονται όταν το ελαιόλαδο υποβάλλεται σε μηχανική επεξεργασία.

Άσκηση 1: Ανάλυση ελαίων

γ. Φασματοφωτομετρική εξέταση ελαιών στο υπεριώδες (δείκτες K232, K270, ΔK)

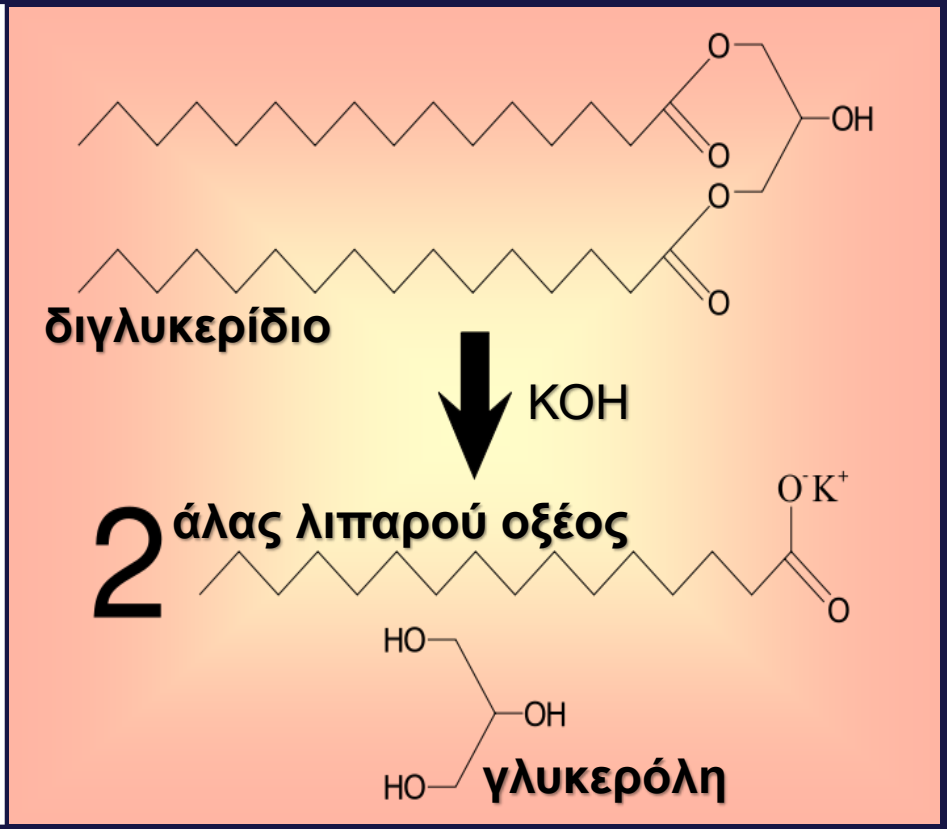
Πορεία

- Σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL ζυγίστε 0,20 g ελαιολάδου (περίπου 10 σταγόνες). Συμπληρώστε με ισοοκτάνιο και ανακινείστε καλά.
- Ρυθμίστε το φασματοφωτόμετρο στο επιθυμητό μήκος κύματος.
- Μετρήστε το ισοοκτάνιο ως τυφλό (μηδενίστε την απορρόφηση).
- Σε άλλη κυψελίδα βάλτε το μίγμα από την ογκομετρική φιάλη και μετρήστε την απορρόφηση στο κάθε μήκος κύματος.
- Η φασματοφωτομετρική ανάλυση περιλαμβάνει επίσης τον προσδιορισμό του όρου ΔK, ο οποίος χρησιμοποιείται μαζί με τον δείκτη K270 ως κριτήριο γνησιότητας του ελαιολάδου και προκύπτει από την εξίσωση: **ΔK = K270 – [(K266 + K274)/2]**

α. Προσδιορισμός αριθμού σαπωνοποίησης

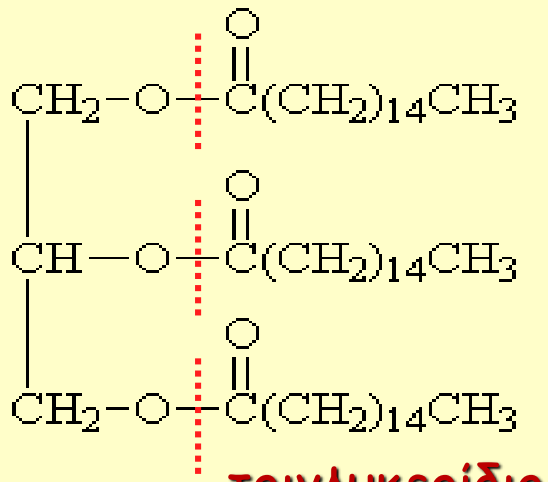
Σαπωνοποίηση

Σαπωνοποίηση ονομάζεται η υδρόλυση ενός εστέρα υπό αλκαλικές συνθήκες προς τα δομικά του συστατικά: την αλκοόλη και το άλας του οξέος (σάπωνας)



Άσκηση 2: Ανάλυση ελαίων

α. Προσδιορισμός αριθμού σαπωνοποίησης



τριγλυκερίδιο

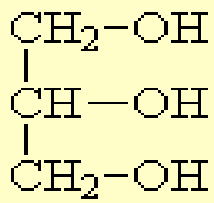
Σαπωνοποίηση

+ 3 NaOH

(ή KOH)

↓ T

σαπωνοποίηση



γλυκερόλη

+ 3 $CH_3(CH_2)_{14}CO_2Na$

σάπωνας

(άλας λιπαρού οξέως)

α. Προσδιορισμός αριθμού σαπωνοποίησης

Αριθμός σαπωνοποίησης (ΑΣ)

ΑΣ μιας λιπαρής ύλης είναι τα mg KOH που απαιτούνται για την πλήρη σαπωνοποίηση 1 g της

- αποτελεί μέτρο του μέσου ΜΒ της λιπαρής ύλης

π.χ.	- φυτικά έλαια	ΑΣ ~ 190
	- βούτυρο	ΑΣ ~ 225-230
	- κοκόλιπος & φοινικοπυρηνέλαιο	ΑΣ ~ 250

α. Προσδιορισμός αριθμού σαπωνοποίησης

Αντιδραστήρια

1. Αλκοολικό διάλυμα KOH

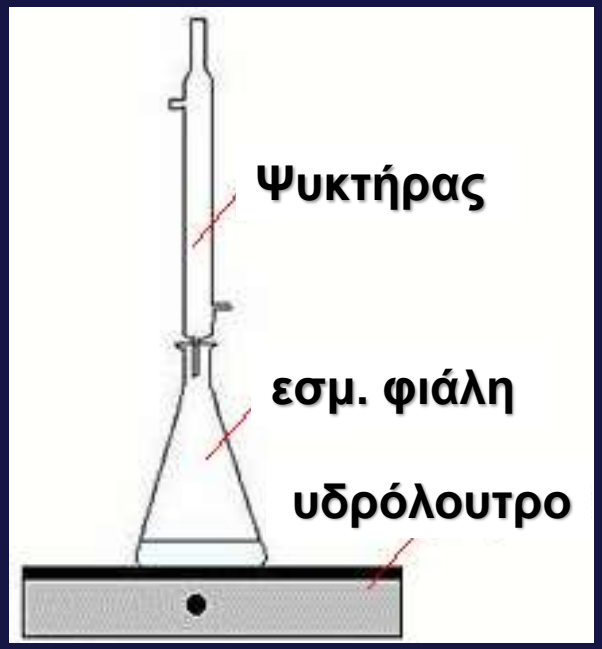
   KOH 28 g/l

   αλκοόλη "καθαρισμένη" με KOH (10 g/l, φιλτράρισμα)

2. Διάλυμα HCl N/2

   πρότυπο ή τιτλοδοτημένο με Na_2CO_3

α. Προσδιορισμός αριθμού σαπωνοποίησης



Μέθοδος

1. σε εσμ. κωνική φιάλη (250 ml)
   - KOH 25 ml
   - 1-2 g λιπαρής ύλης

2. θέρμανση με κάθετο ψυκτήρα σε ατμούς υδρόλουτρου
   - 30 min (μετεστεροποίηση με την αιθανόλη)
   - 15 min (πλήρης σαπωνοποίηση)

α. Προσδιορισμός αριθμού σαπωνοποίησης

Μέθοδος

3. τιτλοδότηση περίσσειας KOH
HCl N/2 & δείκτης φαινολοφθαλεϊνη

4. Εκτέλεση παράλληλα λευκού προσδιορισμού
(απουσία λιπαρής ύλης)

Υπολογισμοί: $$ΑΣ = [(α-β) \times 28] / γ$$

α = ml N/2 HCl λευκού, β=ml N/2 HCl δείγματος και γ=g λιπαρής ύλης

β. Προσδιορισμός αριθμού ιωδίου

Αριθμός ιωδίου (ΑΙ)

ΑΙ είναι το %κ.β. ποσοστό αλογόνου, υπολογισμένου σε ιώδιο, που μπορεί να απορροφηθεί από μια λιπαρή ύλη υπό ειδικές συνθήκες

- Αποτελεί μέτρο του ακόρεστου χαρακτήρα της λιπαρής ύλης ή "βαθμού ακορεστότητας"
- διαχωρισμός ελαίων σε:
  - μη ξηραινόμενα (ΑΙ < 100)
  - ημιξηραινόμενα (ΑΙ = 100-150)
  - ξηραινόμενα (ΑΙ > 150)

Άσκηση 2: Ανάλυση ελαίων

Αριθμός ιωδίου (ΑΙ)

- ελαϊκό οξύ ΑΙ = 89,96
  1 δ.δ. → 2 άτομα Ι
- λινελαϊκό οξύ ΑΙ = 181,22
  2 δ.δ → 4 άτομα Ι
- λιπαρές ύλες →

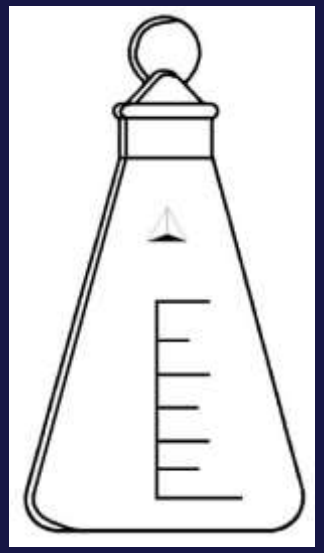
Αριθμοί ιωδίου κοινών λιπαρών υλών	
Κοκόλιπος	8 - 10
Βούτυρο	25 - 42
Βοδινό λίπος	30 - 56
Πρόβειο λίπος	35 - 46
Φοινικέλαιο	37 - 54
Λαρδί	45 - 70
Ελαιόλαδο	79 - 90
Φυστικέλαιο	85 - 100
Βαμβακέλαιο	102 - 113
Σησαμέλαιο	103 - 115
Αραβοσιτέλαιο	111 - 130
Ιχθυέλαια	120 - 180

β. Προσδιορισμός αριθμού ιωδίου

Αντιδραστήρια

1. *Δ/μα αριθμού ιωδίου (δ/μα Hanus)*
   - *13 g I_2 & 1 L glacial CH_3COOH σε σκουρόχρωμη φιάλη*
   - *3 μέρες υπό ανάδευση*
   - *προσθήκη 8 g Br_2 (δημιουργία βρωμιούχου ιωδίου IBr)*
2. *Δ/μα χημ. καθαρού KI 10% w/v*
3. *Πρότυπο δ/μα N/10 $Na_2S_2O_3$*
4. *Δείκτης αμύλου & χλωροφόρμιο*

β. Προσδιορισμός αριθμού ιωδίου



Μέθοδος

1. *προσθήκη αλογόνου στους διπλούς δεσμούς*

   εσμ. κωνική φιάλη (φιάλη ιωδίου) :

   - *10 ml χλωροφόρμιου*
   - *0,2-0,25 g λιπαρής ύλης*
   - *25 ml διαλύματος Hanus*
   - *πωματισμός & παραμονή στο σκοτάδι για 30 min*

2. *μετατροπή περίσσειας IBr σε I_2*

   προσθήκη 15 ml KI 10%

β. Προσδιορισμός αριθμού ιωδίου

Μέθοδος

4. τιτλοδότηση I_2 (αντίδραση ιωδιομετρίας)
   με πρότυπο δ/μα $Na_2S_2O_3$
   & δείκτη άμυλο

5. εκτέλεση παράλληλα λευκού προσδιορισμού

β. Προσδιορισμός αριθμού ιωδίου

Αντιδράσεις

$$-CH{=}CH- \;+\; IBr \;\rightarrow\; -\underset{\underset{I}{|}}{CH}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-$$

περίσσεια IBr: $IBr + KI \rightarrow I_2 + KBr$

τιτλοδότηση παραγομένου I_2 (αντίδραση ιωδιομετρίας):

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

β. Προσδιορισμός αριθμού ιωδίου

Υπολογισμοί:

$$AI = [1.269 \times (\alpha - \beta)] / \gamma$$

α = ml N/10 $Na_2S_2O_3$ λευκού προσδιορισμού

β = ml N/10 $Na_2S_2O_3$ για το δείγμα

γ = το βάρος του δείγματος σε g

ΑΣΚΗΣΗ 4 - ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΙΠΟΥΣ

α. Ανάλυση λίπους κατά κατά Soxhlet

β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών & νοθείας ελαιολάδου

Με το όρο **λίπος** εννοείται ό,τι παραλαμβάνεται με εκχύλιση άνυδρης ύλης δηλ. όλα τα μη πτητικά συστατικά που παραλαμβάνονται από την προξηραμένη ουσία με τη χρήση διαλύτη (π.χ. άνυδρου αιθέρα)

α. Ανάλυση λίπους με εκχύλιση κατά Soxhlet

Για τον προσδιορισμό του **ολικού λίπους** στα τρόφιμα οι διαθέσιμες μέθοδοι κατατάσσονται σε τρεις κυρίως ομάδες:

A. Παραλαβή του λίπους από στερεά ή υγρή ύλη, με **ανατάραξη** με κατάλληλο διαλύτη, είτε απ' ευθείας ή μετά από προκατεργασία με αλκάλια ή οξέα

B. Παραλαβή του λίπους με **συστηματική εκχύλιση** ξηρής ύλης (ή ξηρού υπολείμματος αν πρόκειται για υγρά), απ' ευθείας ή μετά από προκατεργασία με οξέα, διήθηση και ξήρανση

C. Παραλαβή του λίπους με **φυγοκέντριση** της ύλης αφού προηγηθεί επεξεργασία της με αλκάλια ή οξέα ή ουδέτερα άλατα

Άσκηση 4: Ανάλυση λίπους

α. Ανάλυση λίπους με εκχύλιση κατά Soxhlet

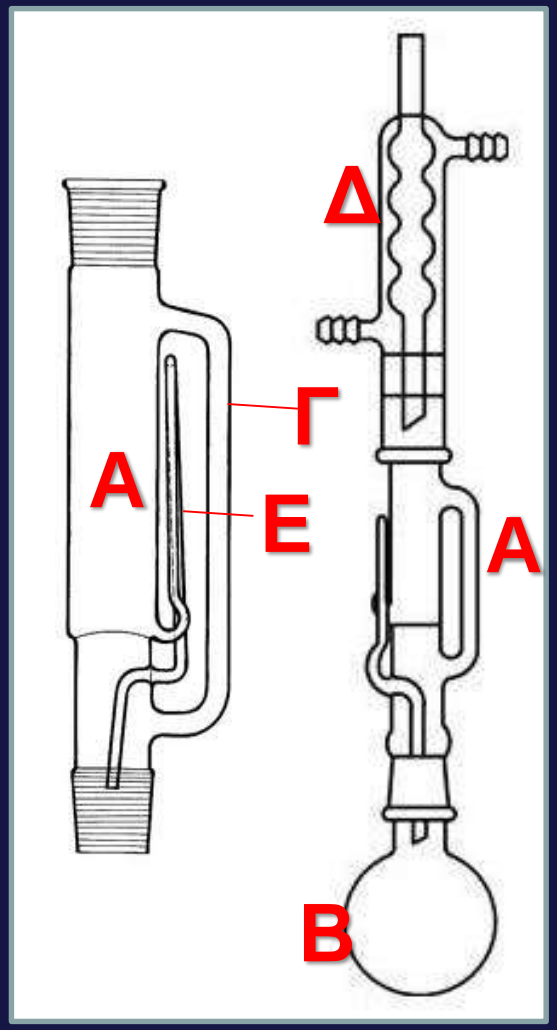
Πειραματικό μέρος

Θα προσδιοριστεί το συνολικό λίπος σε φιστίκια ή κακάο με τη συσκευή **Soxhlet**

1. Μελετήστε την λειτουργία της συσκευής, με τη βοήθεια του υπεύθυνου της άσκησης

2. Το προς εκχύλιση δείγμα τοποθετείται σε ειδική πορώδη χάρτινη κάψουλα (φυσίγγιο) στη θέση Α της συσκευής

3. Οι ατμοί του διαλύτη που βράζει στη φιάλη Β διέρχονται από τον πλευρικό γυάλινο σωλήνα του επιθέματος Γ, συμπυκνώνονται στον ψυκτήρα Δ και επαναρρέουν στο φυσίγγιο Α με το δείγμα.



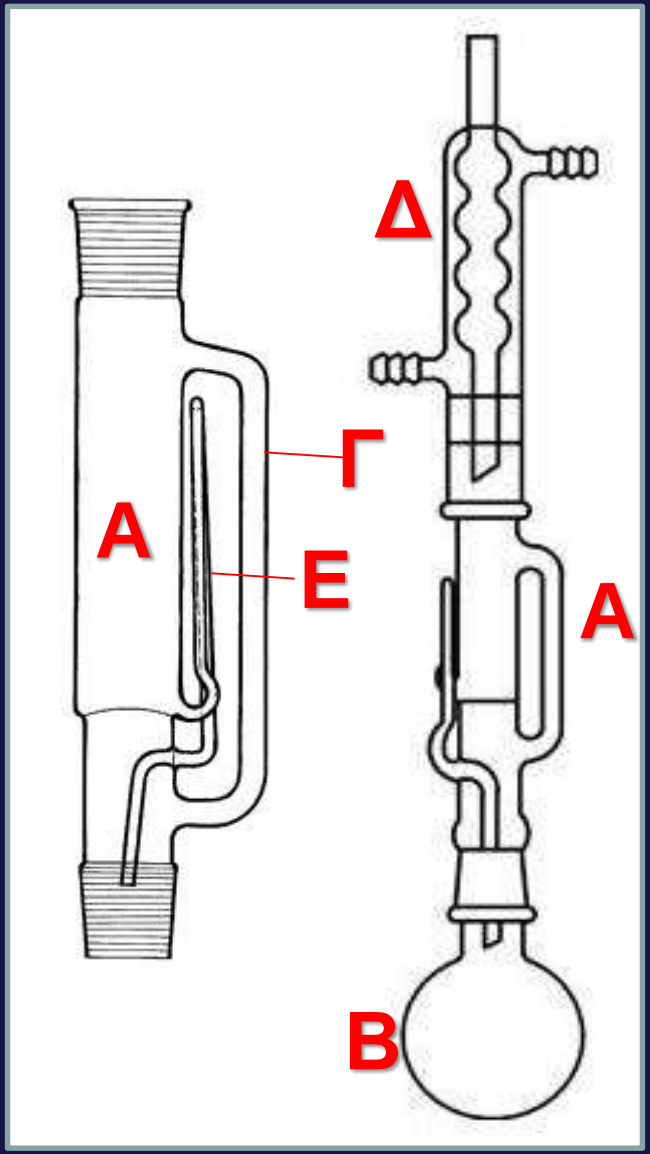
α. Ανάλυση λίπους με εκχύλιση κατά Soxhlet

Πειραματικό μέρος

4. Όταν ο χώρος του φυσιγγίου πληρωθεί με διαλύτη μέχρι του ύψους του πλευρικού απαγωγού σωλήνα Ε, γίνεται αυτόματος *σιφωνισμός* (reflux) και το εκχύλισμα επαναρρέει στη φιάλη Β και ο κύκλος επαναλαμβάνεται.

5. Ζυγίστε 5 g (με ακρίβεια 0.1 g), λειοτριβημένης και προξηραμένης (για μια ώρα στους 110 °C) ύλης μέσα στο φυσίγγιο εκχύλισης και τοποθετήστε το στον εκχυλιστήρα Α της συσκευής.

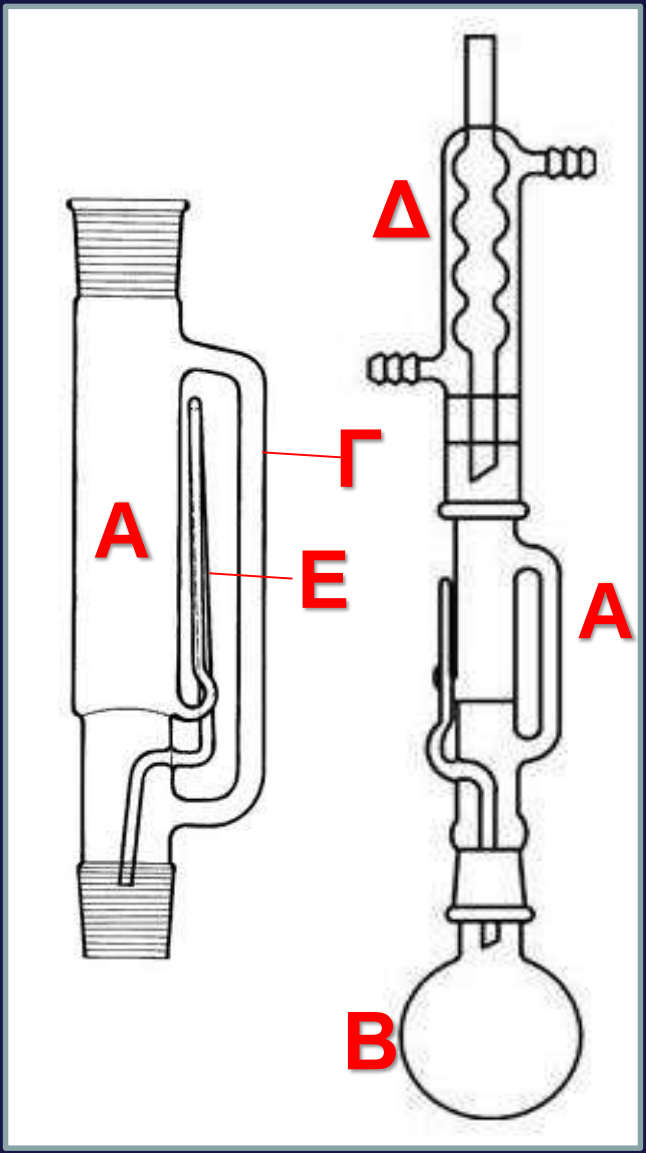
6. Ζυγίστε με ακρίβεια (0.01 g) τη φιάλη Β της συσκευής μέσα στην οποία έχουν τεθεί τεμαχίδια πορσελάνης ή κομμάτια κίσσηρη για να διευκολυνθεί ο βρασμός.



α. Ανάλυση λίπους με εκχύλιση κατά Soxhlet

Πειραματικό μέρος

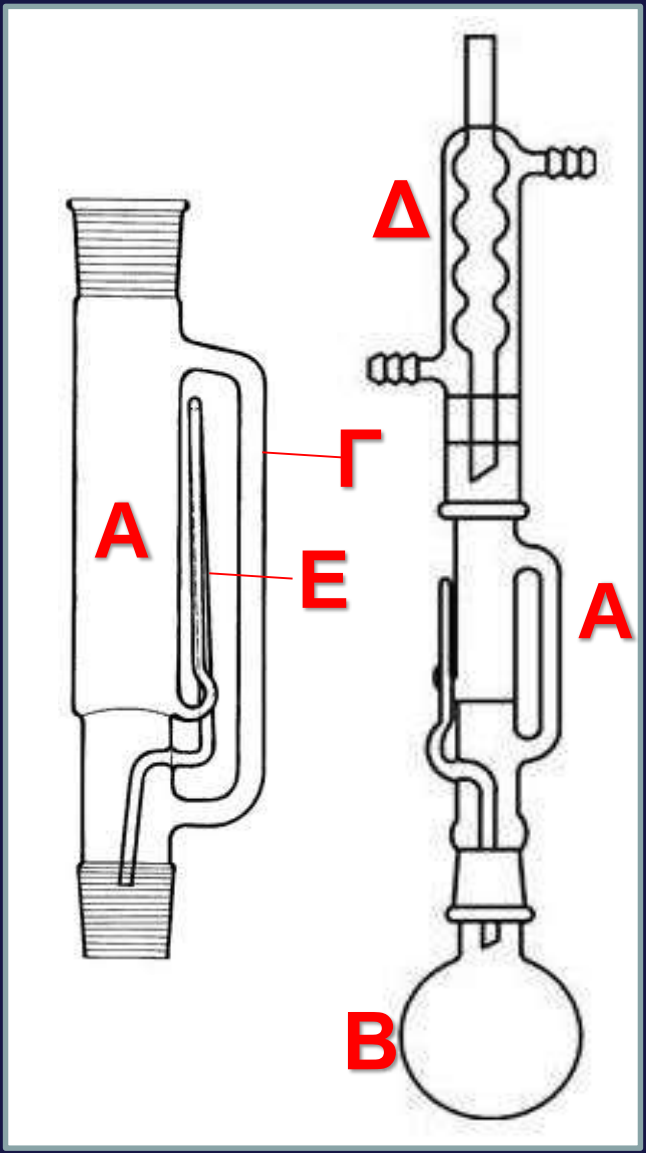
5. Ακολουθεί σύνδεση της συσκευής και προσθήκη με χωνί ποσότητας αιθέρος ίση με το $1^1/_2$ του όγκου του εκχυλιστήρα. Αφού γίνει η σύνδεση του ψυκτήρα τίθεται σε λειτουργία η θέρμανση ώστε ο ρυθμός επαναρροής του αιθέρα στον ψυκτήρα πρέπει να είναι περίπου 2-3 σταγόνες/sec.



α. Ανάλυση λίπους με εκχύλιση κατά Soxhlet

Πειραματικό μέρος

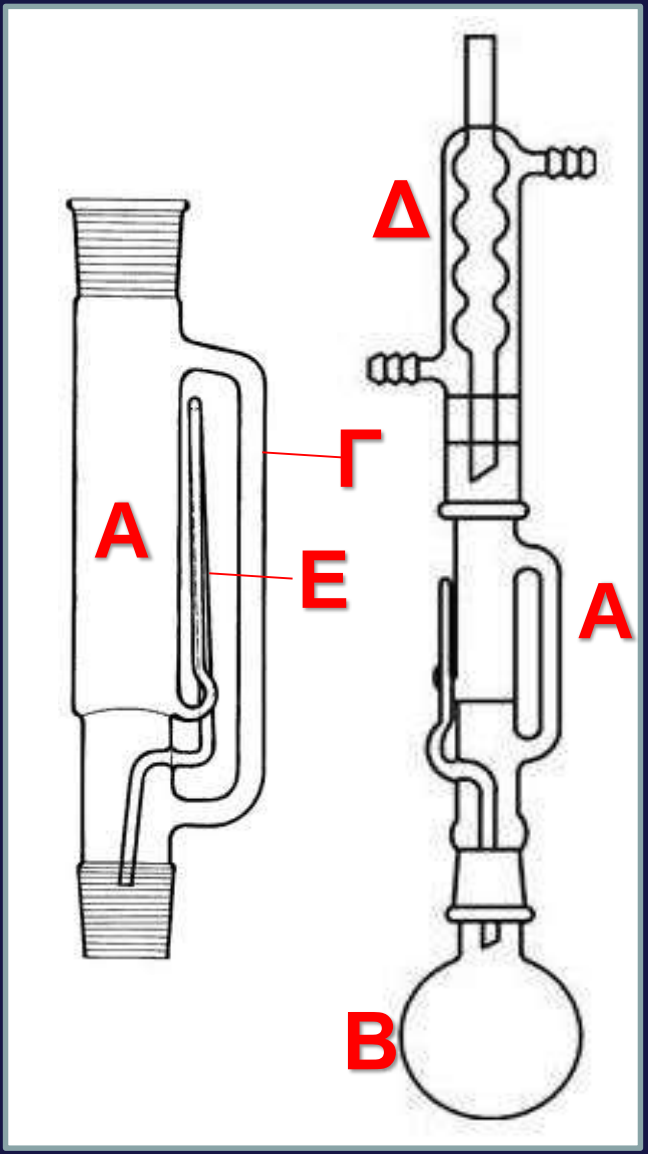
6. Η εκχύλιση συνεχίζεται για $2^1/_2$ h. Διακόπτεται η θέρμανση, αποσυνδέεται η συσκευή και απομακρύνεται με εξάτμιση ο αιθέρας από τη φιάλη Β με τη βοήθεια περιστρεφόμενου εξατμιστήρα (*rotary evaporator*), <u>απουσία φλόγας</u>. Ο αιθέρας συλλέγεται σε φιάλη που έχει προψυχθεί στους 0 °C.



α. Ανάλυση λίπους με εκχύλιση κατά Soxhlet

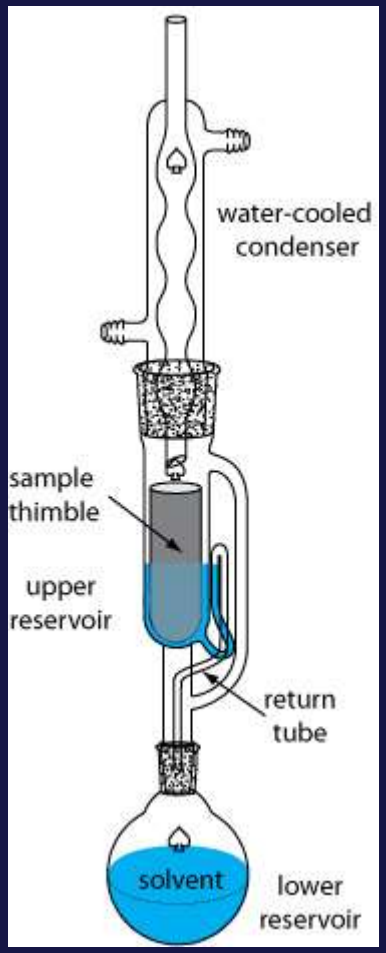
Πειραματικό μέρος

7. Το υπόλειμμα της φιάλης ξηραίνεται στους 105 °C μέχρι σταθερού βάρους και μετά από ψύξη σε ξηραντήρα, ζυγίζεται με ακρίβεια. Γίνεται υπολογισμός της % περιεκτικότητας σε λίπος της ξηρής ύλης.



Άσκηση 4: Ανάλυση λίπους

α. Ανάλυση λίπους με εκχύλιση κατά Soxhlet



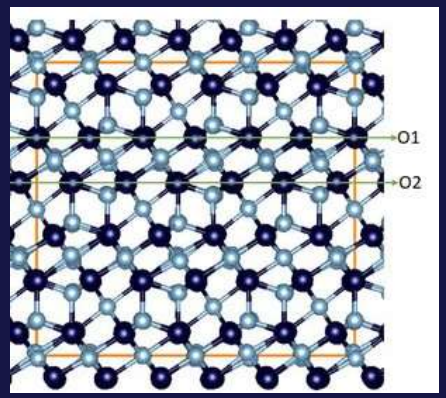
https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=vB-AJ6iBQPw&feature=youtu.be

β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας

Παραφινέλαιο:

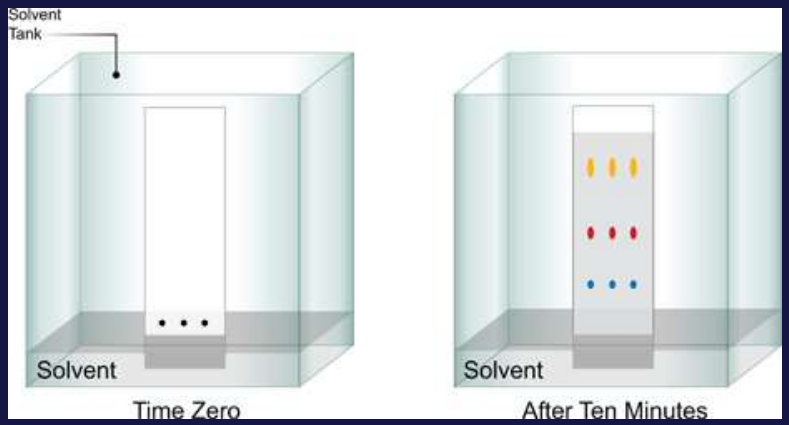
- Μείγμα υγρών υδρογονανθράκων της σειράς του μεθανίου προερχόμενο κυρίως από οζοκηρίτη (ορυκτή παραφίνη – χημικός τύπος $C_{30}H_{62}$ – μοιάζει με το κερί μέλισσας)
- Υγρό ελαιώδες, άχρουν κι άοσμο, αδιάλυτο στο νερό και το οινόπνευμα, αλλά διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες
- Χρησιμοποιείται κυρίως στην παρασκευή αλοιφών, στη φαρμακευτική, και ως συστατικό καλλυντικών

β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας



Α. Ανίχνευση νοθείας με παραφινέλαιο στο λάδι με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)

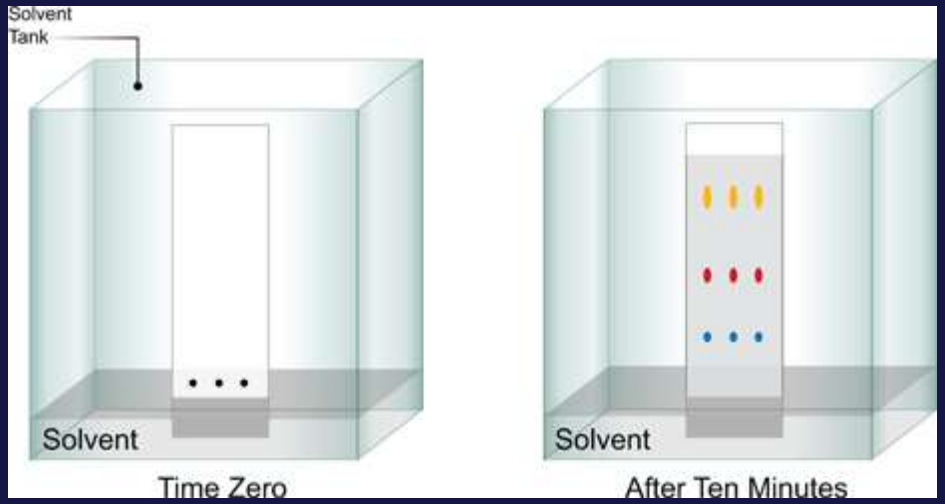
- Πλάκες με επίστρωση Al_2O_3 (τύπου γ-αλουμίνα)
- Για την επίστρωση ζυγίζονται 40 g Al_2O_3 + 75 ml απεσταγμένο H_2O σε εσμ.κωνική φιάλη των 250 ml
- Το μίγμα ανακινείται για 30-45 sec και μεταφέρεται αμέσως στη συσκευή επιστρώσεως
- Πάχος επιστρώσεως: 0.25 mm



β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας

Α. Ανίχνευση νοθείας με παραφινέλαιο στο λάδι με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)

- Συνθήκες ενεργοποιήσεως: 105 °C για 1 h
- Διαλύτης αναπτύξεως: **πετρελαϊκός αιθέρας**
- Μέτωπο αναπτύξεως: 10 cm



β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας

Α. Ανίχνευση νοθείας με παραφινέλαιο στο λάδι με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)

Πειραματικό μέρος

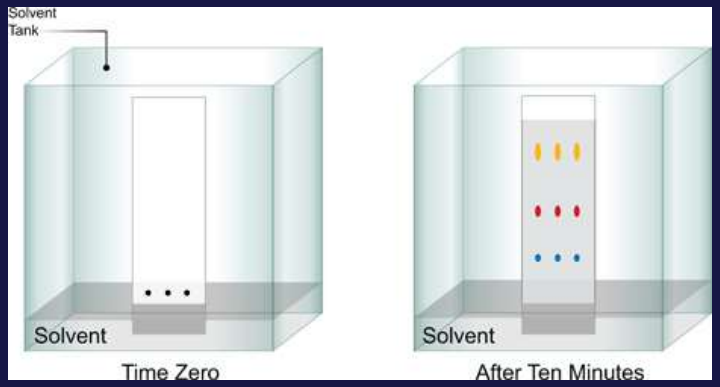
- Δίνονται προς ανίχνευση νοθείας Α, Β, & Γ
- Τοποθετείται 1 σταγόνα από κάθε δείγμα και από 2 πρότυπα διαλύματα (1 με καθαρό παραφινέλαιο και 1 με έλαιο νοθευμένο με παραφινέλαιο), πάνω στην επιστρωμένη πλάκα σε ευθεία γραμμή, 1.5 cm από την αρχή της πλάκας για να μην εμβαπτίζονται στον διαλύτη ανάπτυξης τα δείγματα και αποτύχει το χρωματογράφημα.

β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας

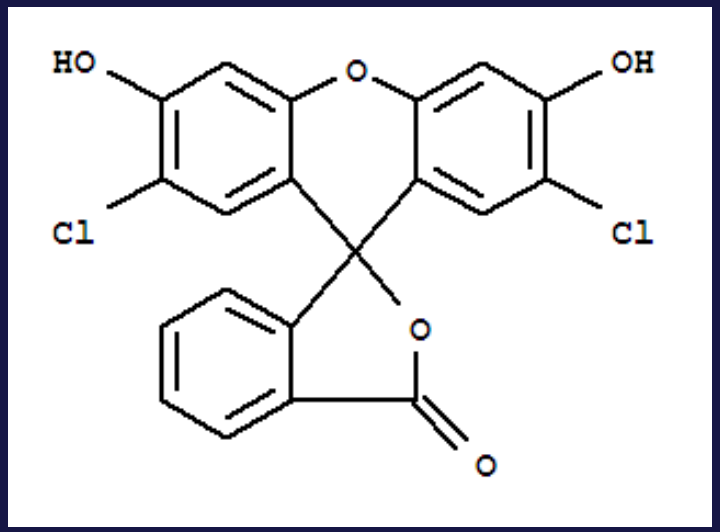
Α. Ανίχνευση νοθείας με παραφινέλαιο στο λάδι με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)

Πειραματικό μέρος

- Το μέτωπο του διαλύτη σημειώνεται με γραφίδα πάνω στην πλάκα



- Η ανίχνευση γίνεται με ψεκασμό της πλάκας με **0.2% δ/μα 2',7'-διχλωρο-φλουορεσκεΐνης (DFC)** σε αιθανόλη



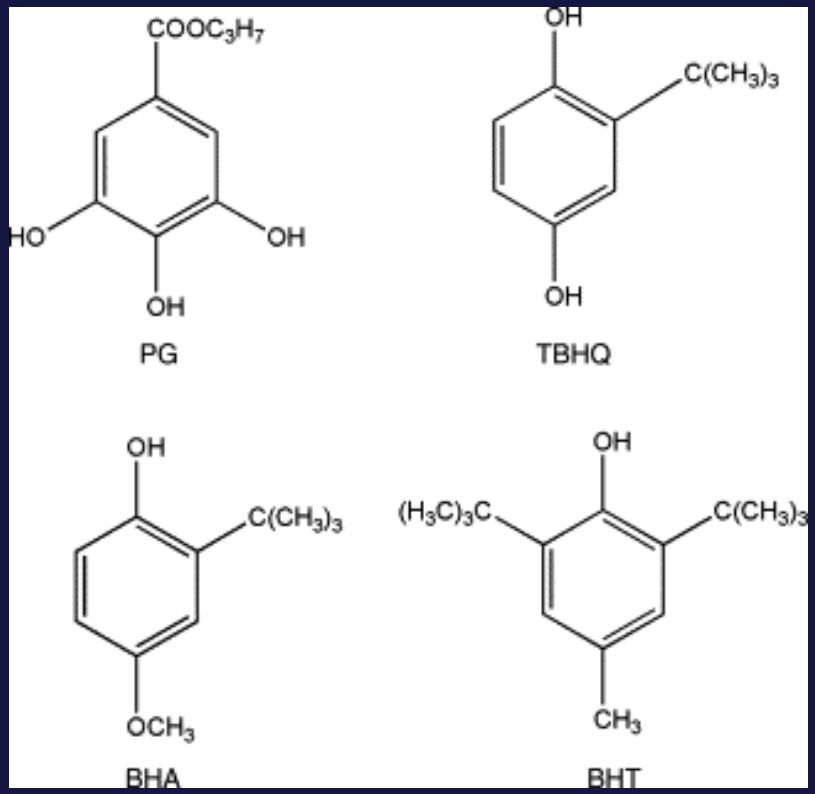
β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας

Α. Ανίχνευση νοθείας με παραφινέλαιο στο λάδι με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC)

- Γίνεται παρατήρηση με λυχνία UV του βαθιά κίτρινου χρώματος φλουοροσκεΐνης σε σχέση με το πρασινοκίτρινο περιβάλλον.
- Το παραφινέλαιο εμφανίζεται στο μέτωπο του διαλύτη ενώ το έλαιο εμφανίζεται σαν μια διάχυτη κηλίδα.
- Δίνεται απάντηση για την ύπαρξη ή μη νοθείας με παραφινέλαιο στα δείγματα.

β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας

Β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών BHT & PG στα έλαια



PG (Propyl Gallate)
Προπυλικός Εστέρας Γαλλικού Οξέως

BHA (Butylated Hydroxyanisole)
Βουτυλιωμένη Υδροξυανισόλη

TBHQ (*Tert*-butyl-hydroquinone)
Tert-βουτυλο-υδροκινόνη

BHT (Butylated Hydroxytoluene)
Βουτυλιωμένο Υδροξυτολουόλιο

β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας

Β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών BHT & PG στα έλαια

- Εκχυλίζεται το προς εξέταση δείγμα ελαίου & χρωματογραφείται το εκχύλισμα το οποίο παρέλαβε τα αντιοξειδωτικά
- Η TLC γίνεται σε πλάκες με επίστρωση γ-αλουμίνας
- Για την επίστρωση ζυγίζονται 40 g Al_2O_3 & 75 ml απ. H_2O σε εσμ. κωνική φιάλη 250 ml
- Το μίγμα ανακινείται για 30-45 sec & μεταφέρεται αμέσως στη συσκευή επιστρώσεως (πάχος επιστρ. 0.25 mm – συνθήκες ενεργ. 105°C, 1 h)

β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας

Β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών BHT & PG στα έλαια

- Διαλύτης αναπτύξεως: χλωροφόρμιο
- Μέτωπο αναπτύξεως: 12 cm
- Η ανίχνευση γίνεται με 1.5% διάλυμα δώδεκα-μολυβδοφωσφορικού οξέος ($H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 24H_2O$) σε αιθανόλη και στη συνέχεια έκθεση της πλάκας σε ατμούς π. αμμωνίας.
- Η εμφάνιση μπλε-γκρι κηλίδων πιστοποιεί την παρουσία βουτυλιωμένου υδροξυτολουόλιου (BHT) στο δείγμα ενώ καφέ-γκρι κηλίδες πιστοποιούν την παρουσία γαλλικού προπυλεστέρα (PG).

β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών και νοθείας

Β. Ανίχνευση αντιοξειδωτικών BHT & PG στα έλαια

Πειραματικό μέρος

- Δίνονται για ανίχνευση δείγματα Α, Β & Γ
- Τοποθετείται από 1 σταγόνα από κάθε δείγμα & από πρότυπα διαλύματα των αντιοξειδωτικών πάνω στην επιστρωμένη πλάκα
- Ακολουθεί η πορεία όπως αναφέρθηκε παραπάνω
- Δίνεται απάντηση για την ύπαρξη ή όχι αντιοξειδωτικών BHT και PG στα δείγματα

Ευχαριστώ !