



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



Καθηγητής Ιωάννης Ρούσσης
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Αναστασία Μπαδέκα

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το Εργαστήριο Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων άρχισε να διαμορφώνεται από τη λειτουργία του Εργαστηρίου Χημείας Τροφίμων, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Στη διαμόρφωση διαχρονικά συνέβαλαν, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας Τροφίμων, συγκεκριμένα οι Ε. Βουδούρης, Κ. Ακρίδα-Δεμερτζή, Α. Μόκα, Μ. Κοντομηνάς, Σ. Τζουβάρα-Καραγιάννη, Π. Δεμερτζής, Μ. Τασιούλα, Κ. Ρηγανάκος, Ι. Ρούσσης, Ε. Ψωμιάδου, Α. Μπαδέκα, Χ. Πιπερίδη, Α. Καλλιμάνης. Σημειώνω ότι πρώτος Καθηγητής ήταν ο κ. Εμμανουήλ Βουδούρης στο τέλος της δεκαετίας του 1970. Στην αρχή της δεκαετίας του 1990 η συνάδελφος Στέλλα Τζουβάρα-Καραγιάννη συνέγραψε σημειώσεις/βιβλίο με τίτλο «Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων». Το τεύχος αυτό χρησιμοποιήθηκε ως κύριο σύγγραμμα του Εργαστηρίου Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων μέχρι και το 2019-20. Διαχρονικά διάφοροι συνάδελφοι προσθέταμε διάφορα στοιχεία ή και συγγράφαμε σημειώσεις για συγκεκριμένες ασκήσεις.

Τα τελευταία χρόνια συνειδητοποίησα ότι είναι σωστό να υπάρξει επικαιροποίηση και ανανέωση του συνόλου της ύλης και των σημειώσεων του Εργαστηρίου Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων. Έτσι, αρχικά πριν από λίγα χρόνια προχώρησα στην επικαιροποίηση του περιεχομένου και συγγραφή σημειώσεων για τις ασκήσεις γάλακτος, γιαουρτιού, οίνου. Παράλληλα στο Προχωρημένο Εργαστήριο Τροφίμων είχα οργανώσει εργαστηριακές ασκήσεις και είχα συγγράψει σημειώσεις, όπως ελαιολάδου, χυμών φρούτων.

Για το 2020-21 στο πλαίσιο της επικαιροποίησης και αναβάθμισης της ύλης και των σημειώσεων του Εργαστηρίου Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων προχώρησα σε μερική αναδιάρθρωσή του. Συγκεκριμένα 1) σε αναβάθμιση της άσκησης αναλύσεων μελιού, 2) σε αναβάθμιση της άσκησης αναλύσεων νερού, 3) σε αναβάθμιση της άσκησης αναλύσεων χυμών φρούτων, και με προσθήκη αναλύσεων ροφημάτων, 4) σε προσθήκη της άσκησης αποτίμησης ποιότητας ελαιολάδων, 5) σε αναδιάρθρωση της άσκησης αναλύσεων γάλακτος και παρασκευής-αναλύσεων γιαουρτιού, 6) σε αναβάθμιση της άσκησης αναλύσεων αλευριών, 7) σε αναδιάρθρωση της άσκησης αναλύσεων λιπαρών, 8) σε κατάργηση ως αυτοδύναμης της άσκησης κακάου-καφέ και ενσωμάτωση αναλύσεων της άσκησης σε άλλες ασκήσεις, 9) σε μικρή αναδιάρθρωση της άσκησης αναλύσεων προϊόντων κρέατος, 10) σε ‘συνύπαρξη’ της παρασκευής-

ανάλυσης γιαουρτιού και παρασκευής-ελέγχου κονσέρβας μήλου σε μία άσκηση με τίτλο ‘Παρασκευή και έλεγχος ποιότητας τροφίμων’

Στη βελτίωση της συγγραφής των σημειώσεων των εργαστηριακών ασκήσεων στις 1) αναλύσεις λιπαρών υλών και 2) αναλύσεις προϊόντων κρέατος συμμετείχε η Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Αναστασία Μπαδέκα, η οποία βελτίωσε τη συγγραφή των σημειώσεων για την παρασκευή και έλεγχο κονσέρβας μήλου.

Παράλληλα προχώρησα σε δοκιμή όλων των αναλύσεων και γενικά του εργαστηριακού μέρους όλων των ασκήσεων. Σε αυτό συμμετείχαν οι μεταπτυχιακές φοιτήτριες (αλφαβητικά) Δημητρίου Μαριάνθη, Κουκουλάκη Ιωάννα, Σουλτσιώτου Αποστολία, Χλή Σοφία.

Θεωρώ ότι η ύλη και οι σημειώσεις του Εργαστηρίου Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων έτσι όπως διαμορφώθηκαν θεωρώ ότι περιλαμβάνουν σύγχρονες βασικές αναλύσεις τροφίμων και είναι καλού επιπέδου. Φυσικά θα υπάρχουν μικρά λάθη που θα χρήζουν διόρθωσης. Θα προβώ σε διορθώσεις σε μεταγενέστερο χρόνο. Επίσης, κάθε επισήμανση είναι επιθυμητή.

Τελειώνοντας τον πρόλογο θα ήθελα να εκφράσω ευχαριστίες σε όλους τους παραπάνω αναφερόμενους για τη συμμετοχή τους στο Εργαστήριο Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων.

Ιωάννης Ρούσσης, Καθηγητής

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Εργαστηριακή άσκηση 1. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕΛΙΟΥ

Εργαστηριακή άσκηση 2. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

**Εργαστηριακή άσκηση 3. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΧΥΜΩΝ ΦΡΟΥΤΩΝ ΚΑΙ
ΡΟΦΗΜΑΤΩΝ**

**Εργαστηριακή άσκηση 4. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ**

Εργαστηριακή άσκηση 5. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

Εργαστηριακή άσκηση 6. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΛΕΥΡΙΟΥ

Εργαστηριακή άσκηση 7. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ

Εργαστηριακή άσκηση 8. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

**Εργαστηριακή άσκηση 9. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

A. Παρασκευή και έλεγχος γιαουρτιού.

B. Παρασκευή και έλεγχος κονσέρβας μήλου.

Εργαστηριακή άσκηση 10. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΚΡΕΑΤΟΣ

Αναλύσεις / εργαστηριακό έργο ΤΩΝ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Εργαστηριακή άσκηση 1. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕΛΙΟΥ

Προσδιορισμοί / Μετρήσεις: α) απευθείας αναγόντων σακχάρων, β) αλδοζών, γ) υγρασίας, δ) αγωγιμότητας, ε) υδροξυμεθυλοφουρφουράλης.

Ανιχνεύσεις: α) αμυλοσιροπίου, β) ιμβερτοσακχάρου.

Επίδειξη: α) ιμβερτοποίησης και προσδιορισμού ολικών σακχάρων.

Εργαστηριακή άσκηση 2. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

Προσδιορισμοί / Μετρήσεις: α) ολικής σκληρότητας, β) σκληρότητας ασβεστίου, γ) σκληρότητας μαγνησίου (υπολογιστικά), δ) χλωριούχων, ε) θεικών, στ) θολερότητας, ζ) pH, η) αγωγιμότητας, θ) φθοριούχων, ι) νιτρικών.

Ανιχνεύσεις: α) νιτρικών, β) νιτρωδών, γ) αμμωνιακών.

Επίδειξη: α) προσδιορισμού χλωρίου.

Εργαστηριακή άσκηση 3. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΧΥΜΩΝ ΦΡΟΥΤΩΝ ΚΑΙ ΡΟΦΗΜΑΤΩΝ

Προσδιορισμοί / Μετρήσεις: α) ειδικού βάρους-στερεών συστατικών/σακχάρων, γ) οξύτητας, δ) ασκορβικού οξέος, ε) αντιοξειδωτικής δράσης-ολικών φαινολικών (Folin), στ) δέσμευσης ελεύθερης ρίζας (DPPH).

Επίδειξη: α) προσδιορισμός / μέτρηση δείκτης διάθλασης--στερεών συστατικών/σακχάρων.

Εργαστηριακή άσκηση 4. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Προσδιορισμοί / Μετρήσεις: α) οξύτητας, β) αριθμού υπεροξειδίων, γ) K270-K232-ΔΚ, δ) οξείδωσης ελαιολάδου (πριν και μετά από θέρμανση), ε) δέσμευσης ελεύθερης ρίζας (DPPH).

Εργαστηριακή άσκηση 5. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

Προσδιορισμοί / Μετρήσεις: α) οξύτητας, β) πρωτεΐνης (μέθοδος φορμόλης), γ) στερεού υπολείμματος, δ) ειδικού βάρους (αραιομετρία), ε) λίπος (Gerber).

Επίδειξη: α) έλεγχος παστερίωσης.

Εργαστηριακή άσκηση 6. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΛΕΥΡΙΟΥ

Προσδιορισμοί / Μετρήσεις: α) υγρασίας, β) βαθμού οξύτητας, γ) υγρής και ξηρής γλουτένης, δ) τέφρας.

Ανιχνεύσεις: α) ασκορβικού οξέος, β) βρωμικών αλάτων.

Μικροσκοπική εξέταση: α) αμυλοκόκκων.

Επίδειξη: α) αποτίμησης της αρτοποιητικής ικανότητας αλευριού (δοκιμή καθίζησης Zeleny).

Εργαστηριακή άσκηση 7. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ

Προσδιορισμοί / Μετρήσεις: α) αλκοόλης, β) ολικής οξύτητας, γ) πτητικής οξύτητας και διόρθωσή της, δ) ελεύθερου διοξειδίου του θείου και διόρθωσή του, και ολικού διοξειδίου του θείου.

Εργαστηριακή άσκηση 8. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

Προσδιορισμοί / Μετρήσεις: α) ολικού λίπους (Soxhlet), β) αριθμού ιωδίου, γ) αριθμού σαπωνοποίησης.

Οπτική παρατήρηση: α) εξέταση στο υπεριώδες.

Εργαστηριακή άσκηση 9. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

A. Παρασκευή και έλεγχος γιαουρτιού.

Παρασκευή: α) γιαουρτιού.

Προσδιορισμοί: α) οξύτητας γάλακτος και γιαουρτιού.

Επίδειξη: α) προσδιορισμός λακτόζης γάλακτος και γιαουρτιού.

B. Παρασκευή και έλεγχος κονσέρβας μήλου.

Παρασκευή: α) κονσέρβας μήλου.

Μετρήσεις: α) του ύψους και του πάχους της διπλής ραφής του κουτιού της κονσέρβας, β) της εσωτερικής υποπίεσης της κονσέρβας.

Εργαστηριακή άσκηση 10. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΚΡΕΑΤΟΣ

Προσδιορισμοί / Μετρήσεις: α) δείκτη διάθλασης / λίπους, β) χλωριούχου νατρίου (αλατιού), γ) νιτρωδών ιόντων.

Επίδειξη: α) προσδιορισμός υγρασίας προϊόντων κρέατος.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ιωάννης Ρούσσης

Η χημική ανάλυση των τροφίμων αποσκοπεί κατά βάση στον έλεγχο της ποιότητάς τους. Επίσης, αποσκοπεί στον έλεγχο της ασφάλειας των τροφίμων.

Με τον όρο ποιότητα νοείται η συνισταμένη όλων των ιδιοτήτων ή χαρακτηριστικών των τροφίμων που συμμετέχουν στο να είναι αποδεκτό, επιθυμητό από τον καταναλωτή.

Ο όρος έλεγχος έχει διπλή έννοια. Η μία είναι ο έλεγχος των τελικών προϊόντων για διαπίστωση της ποιότητάς του και ανάδειξη των θετικών χαρακτηριστικών του ή της ακαταλληλότητάς τους. Η άλλη είναι ο έλεγχος των πρώτων υλών και δειγμάτων κατά την παραγωγική διαδικασία για γνώση των δεδομένων όπως και διερεύνηση πιθανών ενεργειών.

Η χημική ανάλυση των τροφίμων μπορεί να αφορά το χρώμα, το ιξώδες και την υφή, την οσμή-γεύση, τη σύσταση και θρεπτική αξία των τροφίμων, νοθείες, προσμίξεις, αλλοιώσεις και γενικά χαρακτηριστικά ποιότητας και ασφάλειας τροφίμων.

Κάποια χαρακτηριστικά ποιότητας και ασφάλειας των τροφίμων μπορούν να αξιολογηθούν με τα αισθητήρια όργανα του ανθρώπου. Παράδειγμα το χρώμα, η γεύση και το άρωμα. Επίσης, χαρακτηριστικά αλλοίωσης όπως είναι το ξίνισμα του γάλακτος και το μούχλιασμα διαφόρων τροφίμων. Πάντως, η αποτίμηση των χαρακτηριστικών ποιότητας και ασφάλειας των τροφίμων γίνεται με αναλύσεις χημικές, φυσικοχημικές, βιοχημικές, όπως και μικροβιολογικές.

Δειγματοληψία-μεθοδολογία-αποτελέσματα-γνωμάτευση

Η αξία των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των τροφίμων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δειγματοληψία. Για αξιόπιστα αποτελέσματα το δείγμα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του συνολικού προϊόντος.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δειγματοληψία είναι, κύρια, δύο:

(1) Η φύση και συσκευασία του προϊόντος

Τα τρόφιμα μπορεί να βρίσκονται α) χύδην/χύμα (bulk), δηλαδή σε δεξαμενές, αποθήκες ή αυτοκίνητα, β) συσκευασμένα (sub lots) σε μικρές συσκευασίες (όπως πολλά προϊόντα στα καταστήματα) είτε σε μεγάλες συσκευασίες (σάκοι, μεγάλα δοχεία).

Στην περίπτωση των μικρών συσκευασιών λαμβάνονται μία ή περισσότερες απ' αυτές, ενώ στην περίπτωση μεγάλων συσκευασιών ή χύδην/χύμα πρέπει να λαμβάνονται μικρές ποσότητες από διάφορα σημεία (παράδειγμα από διάφορα σημεία τυχαίων σάκων) ώστε το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό. Στην περίπτωση εντοπισμού

εμφανών διαφορών ή τοπικών αλλοιώσεων λαμβάνεται ξεχωριστό δείγμα από αυτά τα σημεία.

Τα υγρά τρόφιμα πρέπει να ομογενοποιούνται με ανάδευση πριν από τη λήψη δείγματος λόγω συγκέντρωσης συστατικών στην επιφάνεια (παράδειγμα το λίπος στο γάλα) ή σχηματισμού ιζημάτων.

Για ορισμένα προϊόντα, όπως δημητριακά, αλεύρια, λίπη, τυριά και άλλα, χρησιμοποιούνται ειδικά όργανα δειγματοληψίας (παράδειγμα τυροκλέφτες στα τυριά).

Ακόμη η αξία του προϊόντος επηρεάζει τη δειγματοληψία, καθόσον η ποσότητα δείγματος προϊόντων μεγάλης αξίας (παράδειγμα το χαβιάρι) είναι περιορισμένη.

(2) Η φύση των μεθόδων εξέτασης

Οι μέθοδοι εξέτασης μπορούν να διακριθούν:

- α) στις μη καταστροφικές (NDT, non destructive testing)
- β) στις καταστροφικές (DT, destructive testing)

Στις μη καταστροφικές μεθόδους, μερικές από τις οποίες δεν παραβιάζουν τη συσκευασία ή δεν απαιτούν μεταφορά δείγματος στο εργαστήριο, μπορούν να αναφερθούν η μέτρηση του βάρους, η ωοσκόπηση των αυγών, η μέτρηση του πάχους του κελύφους των αυγών με ακτίνες β, ο έλεγχος της φρεσκότητας των ψαριών με τορύμετρο (μέτρηση διηλεκτρικών ιδιοτήτων δέρματος και μυών ψαριών). Οι περισσότερες όμως μέθοδοι είναι καταστροφικές και απαιτούν μεταφορά του δείγματος στο εργαστήριο.

Συνήθως ποσότητα δείγματος 250 g ή 250 mL, και σε συνάρτηση με τη φύση του προϊόντος, για τις συνήθεις αναλύσεις, είναι ικανοποιητική.

Για αποφυγή αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον τα δείγματα τοποθετούνται, συνήθως, σε καθαρά γυάλινα σφραγιζόμενα δοχεία, ενώ όταν πρόκειται να γίνει και μικροβιολογική εξέταση τα δοχεία πρέπει να είναι και αποστειρωμένα. Η μεταφορά των δειγμάτων πρέπει να γίνεται το δυνατόν γρήγορα και με συνθήκες που τα διατηρούν αναλλοίωτα.

Σημειώνεται επίσης ότι στη βιομηχανία η δειγματοληψία, πολλές φορές, γίνεται με μηχανικούς ή συνεχείς δειγματολήπτες (straight line sampler).

Συντήρηση δείγματος

Γενικά η συντήρηση των δειγμάτων διέπεται από τους κανόνες συντήρησης των τροφίμων. Οι αλλοιώσεις που μπορεί να υποστεί ένα δείγμα μπορεί να προέρχονται από:

1. Αλληλεπίδραση με το περιβάλλον (πρόσληψη ή αποβολή υγρασίας και πτητικών συστατικών, οξειδώσεις). Για το λόγο αυτό τα δοχεία πρέπει να είναι κατασκευασμένα από αδρανές μη απορροφητικό υλικό (γυαλί ή κατάλληλο πλαστικό) και να κλείνουν ερμητικά. Αν υπάρχει κίνδυνος οξείδωσης το δείγμα διατηρείται σε ατμόσφαιρα αζώτου.

2. Δράση ενζύμων, κύρια με υδρολυτική διάσπαση πρωτεϊνών, λίπους και υδατανθράκων. Για αποφυγή ενζυμικών δράσεων εφαρμόζεται αφυδάτωση, συνήθως υπό κενό στους -60°C ή και λυοφιλίωση. Όμως, υπάρχει κίνδυνος αλλοίωσης όπως οξειδωτική τάγγιση λιπών. Ακόμη εφαρμόζεται μεταβολή του pH ή προσθήκη ενώσεων όπως ανόργανων ενώσεων, αιθανόλης, μεθανόλης, τριχλωροξικού οξέος.

3. Δράση μικροοργανισμών. Για αποφυγή εφαρμόζεται ξήρανση, κατάψυξη, και προσθήκη συντηρητικών όπως σορβικά και βενζοϊκά άλατα. Συνήθης συγκέντρωση των συντηρητικών είναι 0,1-1 %.

Η επιλογή της μεθόδου ή του συντηρητικού που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τη φύση του τροφίμου και τις αναλύσεις που πρόκειται να γίνουν. Παράδειγμα η φορμόλη είναι ένα καλό συντηρητικό για το γάλα όχι όμως όταν πρόκειται να προσδιοριστεί η λακτόζη, λόγω των αναγωγικών ιδιοτήτων και των δύο, ενώ σ' αυτές στηρίζεται ο προσδιορισμός της λακτόζης.

Γενικά οι πιο συνήθεις τρόποι διατήρησης είναι α) η ψύξη ($0-10^{\circ}\text{C}$), κύρια σε ξηρά ή αφυδατωμένα προϊόντα, η οποία πρέπει να διαρκεί το δυνατό λιγότερο λόγω περιορισμένης αποτελεσματικότητας, και β) η κατάψυξη (-20°C έως -30°C), κατά την οποία όμως είναι δυνατόν να υπάρχει ενζυμική δράση όπως και κατά την επακόλουθη απόψυξη. Μετά την ψύξη ή κατάψυξη πρέπει το δοχείο να ανοίγεται μετά την απόκτηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, προς αποφυγή συμπύκνωσης υγρασίας από την ατμόσφαιρα στο δείγμα.

Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση

Η προετοιμασία του δείγματος αποσκοπεί στην ομογενοποίησή του.

Τα ξηρά τρόφιμα αλέθονται σε μύλο και μερικές φορές κοσκινίζονται. Συχνά η λήψη μικρής ποσότητάς τους γίνεται με την τεχνική των τεταρτημορίων.

Τα ημιστερεά τρόφιμα, όπως ψωμί, τυρί, σοκολάτα, τεμαχίζονται με τρίφτη. Τρόφιμα με αρκετή υγρασία, όπως κρέας, ψάρια, λαχανικά, αλέθονται σε κρεατομηχανή και αναμειγνύονται σε γουδί. Τρόφιμα με υψηλή υγρασία, όπως σάλτσες, κατατεμαχίζονται και αναμειγνύονται σε ηλεκτρικό μείκτη (blender). Τα υγρά τρόφιμα γενικά αναμειγνύονται με ανακίνηση ενώ τα λίπη και τα έλαια όπως και το γάλα αναμειγνύονται αφού προηγουμένως θερμανθούν ($25-40^{\circ}\text{C}$).

Ιδιαίτερη είναι η δειγματοληψία του υπερκείμενου χώρου (headspace), δηλαδή του μίγματος των ατμών που υπάρχουν σε ισορροπία με ένα δείγμα που κρατείται σε κλειστό περιέκτη. Επειδή μόνο οι πιο πτητικές ενώσεις και οι ενώσεις σε μεγάλες

συγκεντρώσεις θα βρίσκονται σε ανιχνεύσιμα/προσδιορίσιμα επίπεδα, συχνά εφαρμόζονται α) άμεση έγχυση, β) διάφορες μέθοδοι εκχύλισης, και γενικά τεχνικές εμπλουτισμού του προς ανάλυση δείγματος με πτητικές ενώσεις.

Όλες οι παραπάνω εργασίες πρέπει να γίνονται με συσκευές και σκεύη από αδρανή υλικά, όπως μέταλλα, γυαλί, κεραμικά υλικά, για αποφυγή μεταφοράς ξένων στοιχείων. Ο αερισμός και η θέρμανση πρέπει να αποφεύγονται γιατί ευνοούν, κύρια, οξειδωτικές δράσεις.

Οργανοληπτική εξέταση δείγματος

Η προκαταρκτική αυτή εξέταση (φυσική κατάσταση, χρώμα, ομοιογένεια, υφή, γεύση, άρωμα) είναι χρήσιμος οδηγός για τον χαρακτηρισμό του προϊόντος και την περαιτέρω κατεύθυνση της ανάλυσης.

Επιλογή μεθόδων ανάλυσης

Η μέθοδος ανάλυσης που θα επιλεγεί εξαρτάται από τον σκοπό της ανάλυσης. Συνήθως χρησιμοποιείται μια επίσημη μέθοδος. Επίσημη (official) χαρακτηρίζεται κάθε μέθοδος που έχει θεσπιστεί επίσημα από κρατική ή άλλη αρχή. Σαν επίσημη μπορεί να έχει θεσπιστεί μια πρότυπη ή συμβατική μέθοδος. Πρότυπη (standard) καλείται η επιστημονικά πιο ορθή μέθοδος, η οποία δίνει το ακριβές αποτέλεσμα σε σύγκριση με το οποίο βαθμολογούνται τα αποτελέσματα των άλλων μεθόδων. Συμβατικές χαρακτηρίζονται οι μέθοδοι που απαιτούν αυστηρή τήρηση των συνθηκών ανάλυσης, από τις οποίες επηρεάζεται το αποτέλεσμα (παράδειγμα θερμοκρασία, χρόνος θέρμανσης). Θεσπίστηκαν για λόγους απλοποίησης και εξοικονόμησης χρόνου και δίνουν αποτέλεσμα κατά προσέγγιση όμοιο με τις πρότυπες μεθόδους.

Σε περίπτωση μη ύπαρξης επίσημης μεθόδου γίνεται επιλογή μεταξύ των μεθόδων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία ή και προσαρμογή μεθόδου που εφαρμόζεται σε άλλο προϊόν. Κριτήρια για την επιλογή πρέπει να είναι η τάξη συγκέντρωσης του προς προσδιορισμό συστατικού, η αξιοπιστία (εξειδίκευση, ευαισθησία, ακρίβεια, επαναληψιμότητα) της μεθόδου και οι υπάρχουσες συνθήκες (ποσό δείγματος, μέσα ανάλυσης, χρόνος).

Προτεραιότητα προσδιορισμών

Προτεραιότητα δίνεται στους προσδιορισμούς των συστατικών που μεταβάλλονται ή αλλοιώνονται, ενώ αν δεν υπάρχουν τέτοια πρώτα επιτελείται ο πιο χαρακτηριστικός προσδιορισμός. Σε περίπτωση έλλειψης επαρκούς ποσότητας δείγματος επιτελούνται αρχικά οι μη καταστροφικοί προσδιορισμοί (δυνατότητα ξαναχρησιμοποίησης του δείγματος). Γενικά, εάν δεν υπάρχουν περιορισμοί, η σειρά διαμορφώνεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να εξοικονομείται χρόνος.

Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων-έκφραση αποτελεσμάτων

Στην επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, και στη στατιστικά επεξεργασία, εφαρμόζονται οι αρχές και μέθοδοι της στατιστικής. Συχνά χρησιμοποιούνται η μέση τιμή (mean value), η τυπική απόκλιση (standard deviation), το εύρος (range), η κανονική καμπύλη (normal curve), τα ιστογράμματα (histograms), η δοκιμή σημαντικότητας (t-test), τα κριτήρια για την απόρριψη πειραματικών τιμών, το στρογγύλεμα των αριθμών, η στατιστική διαγραμματικών παραστάσεων.

Η έκφραση του αποτελέσματος κάθε προσδιορισμού πρέπει να είναι πλήρης και σαφής. Παράδειγμα η ορθή έκφραση του προσδιορισμού της οξύτητας σε αναψυκτικά είναι: 1,5 % σε τρυγικό οξύ W/V. Δηλαδή αναγράφεται η αριθμητική τιμή, η αναλογία περιεκτικότητας (% , ‰, ppm), η έκφραση της περιεκτικότητας (W/W, W/V, V/V ή V/W). Σε κάποιες περιπτώσεις το αποτέλεσμα εκφράζεται σε ένα ορισμένο συστατικό του τροφίμου, όπως σε τρυγικό οξύ στην περίπτωση της οξύτητας αναψυκτικών, ενώ μπορεί να εκφράζεται και σε συστατικό που δεν υπάρχει στο τρόφιμο.

Σε ορισμένες περιπτώσεις η έκφραση του αποτελέσματος γίνεται επί ξηρού (παράδειγμα στα τυριά), για σύγκριση τιμών ανεξάρτητα από την υγρασία που πολλές φορές παρουσιάζει διακυμάνσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις είτε προσδιορίζεται η υγρασία και ανάγεται το αποτέλεσμα επί ξηρού είτε ο προσδιορισμός γίνεται μετά ξήρανση του δείγματος.

Με μόνο αριθμητική τιμή δίνεται μόνο το αποτέλεσμα προσδιορισμού χημικών σταθερών (παράδειγμα αριθμός σαπωνοποίησης, αριθμός ιωδίου) οι οποίες εξ ορισμού εκφράζουν ορισμένη περιεκτικότητα ή ιδιότητα του προϊόντος. Για τις φυσικές σταθερές (παράδειγμα ειδικό βάρος, δείκτης διάθλασης) πρέπει να αναφέρονται και οι συνθήκες προσδιορισμού (παράδειγμα η θερμοκρασία).

Οι αριθμητικές τιμές πρέπει να δίνονται με τον αριθμό των δεκαδικών ψηφίων που μπορεί να προσδιορίσει η ακρίβεια της μεθόδου. Το προτελευταίο ψηφίο πρέπει να είναι απόλυτα βέβαιο ενώ το τελευταίο πιθανό, αλλά όχι βέβαιο. Αποτέλεσμα με περισσότερα δεκαδικά ψηφία δεν δηλώνει μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά δηλώνει άγνοια του αναλυτή σχετικά με το όριο ακρίβειας της μεθόδου. Παράδειγμα όταν προσδιορίζεται η πρωτεΐνη (άζωτο % χ 6,25) το αποτέλεσμα πρέπει να δίνεται με δύο δεκαδικά ψηφία. Σε σταθμικό προσδιορισμό με ακρίβεια ζύγισης $\pm 0,001$ g και δείγμα 5 g το αποτέλεσμα μπορεί να εκφραστεί (χ 20) μέχρι δεύτερο δεκαδικό ψηφίο. Επίσης με τις τιμές 1,032 %, 1,046 % και 1,036 % το αποτέλεσμα μπορεί να δοθεί με δύο δεκαδικά ψηφία, δεδομένου ότι η διαφορά (1,046-1,032) είναι μεγαλύτερη από 0,010.

Εκτός της πλήρους έκφρασης του αποτελέσματος πολλές φορές επιβάλλεται να αναγράφεται και η μέθοδος προσδιορισμού, που δίνει πληροφορία για τον έλεγχο της τιμής, ενώ καθορίζει το αποτέλεσμα όταν από τις διάφορες μεθόδους προκύπτουν διαφοροποιημένα αποτελέσματα.

Αποτίμηση αποτελεσμάτων-γνωμάτευση

Όπως έχει αναφερθεί σκοπός της ανάλυσης των τροφίμων είναι ο έλεγχος της ποιότητάς τους.

Στις βιομηχανίες τροφίμων εφαρμόζεται ο στατιστικός έλεγχος ποιότητας, που έχει σκοπό την εκτίμηση του μεγέθους των μεταβολών ποιότητας τυχαίων αιτίων που είναι αναπόφευκτες. Επίσης, στην εντόπιση μεταβολών ποιότητας προσδιοριζόμενων αιτίων και κατ' επέκταση στο σχεδιασμό κατάλληλης θεραπείας.

Στον έλεγχο εμπορικών δειγμάτων αντικειμενικός σκοπός είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων (γνωμάτευση), όσον αφορά την καταλληλότητα και την τήρηση των αγορανομικών ορίων ή των προδιαγραφών των τροφίμων.

Αγορανομικά όρια (κατώτερα ή ανώτερα) είναι τα νομοθετικά καθοριζόμενα όρια τα οποία πρέπει να καλύπτει ένα προϊόν για να χαρακτηριστεί σαν κανονικό. Ο καθορισμός τους γίνεται με βάση στατιστική ανάλυση γνήσιων προϊόντων, δίνουν περιθώριο ασφάλειας στους παραγωγούς ενώ ταυτόχρονα προστατεύουν το καταναλωτικό κοινό.

Ευνόητο είναι ότι για τη γνωμάτευση απαιτείται η γνώση των κανονικών τιμών, των αγορανομικών ορίων και των ισχυόντων προδιαγραφών. Σε περιπτώσεις νοθείας απαιτείται και καλή γνώση των ιδιοτήτων και αναλυτικών τιμών των προσμιχθέντων ουσιών, το οποίο πολλές φορές δύσκολο.

Τα συμπεράσματα της γνωμάτευσης πρέπει να αντλούνται μόνο από τις αναλύσεις που έγιναν, χωρίς αυθαίρετες γενικεύσεις. Παράδειγμα με προσδιορισμό του λίπους, της πρωτεΐνης, της τέφρας και του ειδικού βάρους δείγματος γάλακτος μπορούμε να αποφανθούμε αν αυτό καλύπτει ή όχι τους όρους που ισχύουν για το πρόβειο γάλα αλλά όχι αν είναι πράγματι πρόβειο γάλα ή όχι. Η ποσοτική εκτίμηση της νοθείας πρέπει να στηρίζεται σε αποτελέσματα δυο προσδιορισμών, λόγω πιθανής φυσιολογικής διακύμανσης ορισμένων συστατικών.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 1

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕΛΙΟΥ

Ιωάννης Ρούσσης

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το μέλι είναι γλυκό και παχύρευστο προϊόν που παρασκευάζεται από τις μέλισσες, με πρώτες ύλες νέκταρ ανθέων ή μελιτώματα. Νέκταρ είναι ζαχαρούχος χυμός που εκκρίνεται από άνθη, και μελίτωμα ζαχαρούχος χυμός που δημιουργείται πάνω σε φυτά. Η πρώτη ύλη επεξεργάζεται και εμπλουτίζεται με ενώσεις και ένζυμα από τις μέλισσες που τη συλλέγουν. Στα ανθόμελα είναι τα μέλια πορτοκαλιάς, καστανιάς, ερείκης και άλλα. Το θυμασίσιο ανήκει στα ανθόμελα, αν και είναι ξεχωριστό. Στα μέλια μελιτωμάτων (δασόμελα) είναι του πεύκου, του έλατου, της βελανιδιάς.

Η σημασία του μελιού ως τροφή βασίζεται κυρίως στα υψηλά επίπεδα και την γλυκύτητα των σακχάρων του όπως και στο άρωμά του. Τα σάκχαρα του μελιού αφομοιώνονται ταχύτατα από τον οργανισμό, και αποτελούν μια γρήγορη πηγή ενέργειας και βοηθούν άτομα ταλαιπωρημένα από σωματική και πνευματική εργασία. Επίσης, το μέλι προσφέρει μέταλλα και αμινοξέα. Η θερμιδική αξία του μελιού είναι 3000-3500 Kcal/Kg.

Το μέλι έχει διάφορες θετικές επιδράσεις στη υγεία. Έχει αντιμικροβιακή και αντιοξειδωτική δράση-δέσμευση ελευθέρων ριζών. Επίσης, παρουσιάζει φαρμακευτικές-θεραπευτικές δράσεις.

Το μέλι πωλείται ως υγρό ή ημιστερεό προϊόν. Συνήθως είναι υπέρκορο σε γλυκόζη, που κρυσταλλώνει μέσα σε πηχτό σιρόπι με τη μορφή υδρίτη της γλυκόζης. Το υγρό μέλι, για σταθεροποίησή του, πρέπει να διηθηθεί υπό πίεση για την απομάκρυνση πυρήνων κρυστάλλωσης. Η θέρμανση του μελιού μειώνει το ιξώδες του κατά την επεξεργασία, και επίσης διαλυτοποιεί τη γλυκόζη και παστεριώνει το μέλι. Η θέρμανση πρέπει να είναι ήπια, καθώς το χαμηλό pH του μελιού και το υψηλό περιεχόμενό του σε φρουκτόζη το καθιστούν ευαίσθητο στη θερμική κατεργασία. Προτιμάται κατεργασία 65 °C για 30 min με επακόλουθη ψύξη.

Κρυστάλλωση μελιού

Το μέλι, εκτός από το πεύκου και έλατου, φυσιολογικά κρυσταλλώνουν. Η κρυστάλλωση οφείλεται στη γλυκόζη. Η συγκέντρωσή της σε συνδυασμό με τη χαμηλή υγρασία καθορίζει την κρυστάλλωση. Μέλι με γλυκόζη 39-40 %, όπως το ρεικιού, κρυσταλλώνει σε 1-2 μήνες από τη συλλογή του. Μέλι με γλυκόζη 35-38%, όπως το ανθόμελο σε 6-12 μήνες. Μέλι με γλυκόζη 31-33 %, όπως το θυμαρίσιο, σε 2-3 χρόνια. Μέλι με γλυκόζη < 30 % όπως πεύκου και έλατου δεν κρυσταλλώνει.

Σύσταση του μελιού

Η νομοθεσία για το μέλι που διακινείται στην αγορά είναι συγκεκριμένη και αυστηρή. Πιο συγκεκριμένα στην Ευρωπαϊκή οδηγία 2001/110 αναφέρονται αναλυτικά οι παράμετροι που θα πρέπει απαραίτητως να ελέγχονται και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια τους.

Το μέλι είναι συμπυκνωμένο υδατικό διάλυμα ιμβερτοζάχαρου, που περιέχει ένα πολύπλοκο μίγμα άλλων υδατανθράκων, ενζύμων, αμινοξέων, οργανικών οξέων, ανόργανων, ενώσεων αρώματος, χρωστικών, κηρών, κόκκων γύρης και άλλων.

Η φρουκτόζη και η γλυκόζη είναι τα κύρια ζάχαρα του μελιού. Η φρουκτόζη σε επίπεδα περίπου 38 % και η γλυκόζη περίπου 31 %. Το άθροισμα τους πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 60% για μέλια ανθέων ή 45% για μέλια μελιτώματος ή μείγμα μελιτώματος με άνθη (τα μέλια μελιτώματος περιέχουν λιγότερα σάκχαρα).

Κύριος δισακχαρίτης είναι η μαλτόζη με επίπεδα περίπου 7 %. Η περιεκτικότητα σε ζαχαρόζη μεταβάλλεται αισθητά κατά την ωρίμανση του μελιού. Η συγκέντρωσή της δεν πρέπει να είναι πάνω από 5 %. Βρίσκεται σε επίπεδα περίπου 1-2 %. Πολυσακχαρίτες βρίσκονται σε επίπεδα 1,5-8%. Επίσης, υπάρχουν ίχνη άλλων σακχάρων.

Η υγρασία του μελιού πρέπει να είναι μικρότερη από 20 %. Μέλι με μεγαλύτερη υγρασία μπορεί να υποστεί ζύμωση (αλλοίωση) από ωσμώφιλες ζύμες. Σε μέλι με υγρασία μικρότερη από 17,1 % η αλλοίωση είναι ασήμαντη, ενώ σε μέλι με υγρασία 17,1-20 % εξαρτάται από τις συνθήκες.

Το μέλι πρέπει να προστατεύεται από την υγρασία του αέρα. Επειδή είναι υγροσκοπικό πρέπει να διατηρείται σε αεροστεγή δοχεία. Ένα ώριμο μέλι για να είναι σίγουρα σταθερό πρέπει να έχει υγρασία 14-17 %. Η θερμοκρασία αποθήκευσης είναι $< 10^{\circ}\text{C}$. Η θερμοκρασία χρήσης είναι $18-24^{\circ}\text{C}$.

Η πυκνότητα του μελιού εξαρτάται από την υγρασία του. Είναι 1,4404 σε μέλι 14 % υγρασία και 1,3550 σε μέλι 21 % υγρασία.

Η αγωγιμότητα του μελιού είναι πολύ σημαντική παράμετρος και για την κατάταξη του μελιού. Γενικά αυτό που ισχύει είναι ότι μέλια μελιτώματος πρέπει να έχουν αγωγιμότητα μεγαλύτερη από 0.8 mS/cm, ενώ τα μέλια ανθέων η αγωγιμότητα πρέπει να είναι μικρότερη από 0.8 mS/cm. Εξαίρεση αποτελεί το μέλια κουμαριάς και κάποια άλλα, που μπορούν έχουν αγωγιμότητα και μεγαλύτερη από 0.8 mS/cm. Σε ότι αφορά την αγωγιμότητα υπάρχει και ειδική κατηγοριοποίηση ανάλογα με το είδος του μελιού. Το μέλι πεύκου πρέπει να έχει αγωγιμότητα $>0.9\text{ mS/cm}$, το μέλι ελάτης $>1.0\text{ mS/cm}$, το μέλι καστανιάς $>1.1\text{ mS/cm}$, το μέλι θυμάρι $<0.6\text{ mS/cm}$ και το μέλι πορτοκαλιάς $<0.45\text{ mS/cm}$.

Στο μέλι βρίσκονται ορισμένες πρωτεΐνες. Επίσης, περιέχει ελεύθερα αμινοξέα, με κύριο την προλίνη. Τα κύρια ένζυμα του μελιού είναι η οξειδάση της γλυκόζης, η ιμβερτάση και η διαστάση. Η διαστάση είναι δείκτης θέρμανσης του μελιού. Η τιμή διαστάσης πρέπει να είναι πάνω από 8, και στο μέλι πορτοκαλιάς πάνω από 3. Τα επίπεδα διαστάσης μειώνονται με θέρμανση του μελιού.

Το κύριο οξύ του μελιού είναι το γλυκονικό οξύ. Επίσης, υπάρχουν σε μικρές συγκεντρώσεις και άλλα οξέα, όπως τα οξικό, βουτυρικό, γαλακτικό, κιτρικό, ηλεκτρικό, μυρμηκικό, μηλικό, οξαλικό.

Το μέλι περιέχει σημαντικά επίπεδα ανόργανων συστατικών, όπως K, Na, Mg, Fe, Cu, Mn, Cl, P, S.

Στο μέλι βρίσκονται πολλές ενώσεις αρώματος, > 300. Υπάρχουν εστέρες αλειφατικών και αρωματικών οξέων, αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες και άλλες.

Από τις χρωστικές στο μέλι υπάρχουν καροτενοειδή και πολυφαινόλες. Ανάπτυξη χρώματος συμβαίνει και με αντιδράσεις μη ενζυμικής κασπάνωσης (αμινοξέα, φρουκτόζη).

Το μέλι περιέχει λίγα λιπίδια. Επίσης, περιέχει χαμηλά επίπεδα βιταμινών.

Η υδροξυμεθυλοφουρουράλη (ΥΜΦ) είναι προϊόν (αφυδάτωσης) της φρουκτόζης κατά τη θέρμανση και την παλαίωση. Είναι δείκτης θέρμανσης και παλαίωσης. Η ανώτατη τιμή της είναι 40 mg/Kg.

Κατά την αποθήκευση του μελιού σκουραίνει το χρώμα, μειώνεται η ένταση του αρώματος και αυξάνεται η συγκέντρωση της ΥΜΦ.

Τα ανθόμελα έχουν χαμηλότερο pH (3-4 ή 3,7-4,2), έχουν μεγαλύτερη τάση για κρυστάλλωση και μεγαλύτερη τάση αύξησης της ΥΜΦ. Τα δασόμελα έχουν pH 4-5 ή 6, και αντίστροφες τάσεις.

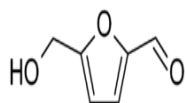
Το μέλι έχει αξιοσημείωτες οργανοληπτικές ιδιότητες, όπως γεύση, άρωμα, χρώμα, ρευστότητα. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν η γλυκύτητα, η διάρκεια της γεύσης, η ένταση και η σταθερότητα του αρώματος.

Στα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά του μελιού είναι ότι συστατικό του ιζήματος του μελιού με φυγοκέντρωση παρατηρείται στο μικροσκόπιο. Κύρια είναι τα ποσοστά και είδη των γυρεοκόκκων.

Τα επίπεδα των μη υδατοδιαλυτών συστατικών του μελιού είναι μέχρι 0,1 %, και του μελιού πίεσης μέχρι 0,5 %.

Μέλι από πεύκο-έλατο (από μελιτώματα, δασόμελα), Ιμβερτοζάχαρα 58-60 %, Ζαχαρόζη 8-11 %, pH 4,8-5,1. Ανθόμελα και θυμαρίσιο, Ιμβεροζάχαρα 75-80 %, Ζαχαρόζη 0-3 %, pH 3,7-4,2.

Το βρασμένο μέλι είναι μέλι ζαχαροπλαστικής. Με θέρμανση παράγεται ΥΜΦ με αφυδάτωση ζαχάρων (φρουκτόζης), και επίσης αδρανοποιείται το ένζυμο διασάση. Έτσι, είναι δείκτες με όρια ΥΜΦ > 40 mg/kg, και μονάδες διαστάσεις < 8.



Σχήμα. 5-υδροξυ-μεθυλοφουρουράλη.

Συνθετικό μέλι

Το συνθετικό μέλι είναι κυρίως ιμβερτοποιημένη ζαχαρόζη από τεύτλα ή ζαχαροκάλαμα. Γίνονται ρυθμίσεις στην εμφάνιση, στο άρωμα και στη γεύση, ώστε να μιμείται το μέλι. Το συνθετικό μέλι περιέχει ιμβερτοζάχαρο το ελάχιστο 50 %, ζαχαρόζη το μέγιστο 38,5 %, νερό το μέγιστο 22 %, τέφρα το μέγιστο 0,5 %. Σε κάποιες περιπτώσεις περιέχει αμυλοσιρόπια, το μέγιστο 38,5 %. Το pH του μίγματος πρέπει να είναι το ελάχιστο 2,5. Ο φορέας του αρώματος είναι κυρίως ο αιθυλεστέρας του φαινυλοξικού οξέος, και άλλα όπως το διακετύλιο. Το περιεχόμενο σε υδροξυμεθυλοφουρουράλη είναι 0,08-0,14 %. Το συνθετικό μέλι χρωματίζεται με επιτρεπόμενες χρωστικές τροφίμων.

Αναλύσεις μελιού

Ποσοτικός προσδιορισμός μονο- και ολισακχαριτών

Οι μέθοδοι ποσοτικού προσδιορισμού των σακχάρων διακρίνονται σε

αναγωγικές, διαθλασιμετρικές, πυκνομετρικές, πολωσιμετρικές, χρωματογραφικές, ηλεκτροφορητικές, χρωματομετρικές, βιοχημικές.

Αναγωγικές μέθοδοι

Οι αναγωγικές μέθοδοι βασίζονται στην ικανότητα των σακχάρων, είτε αμέσως είτε μετά υδρόλυση με ένζυμα ή οξέα, να ανάγουν με οξείδωσή τους άλλες ενώσεις, όπως διαλύματα αλάτων του Cu, σιδηροκυανιούχων αλάτων, ιωδίου.

Μέθοδοι αναγωγής Cu^{2+}

Είναι οι πιο χρησιμοποιούμενες, δεν είναι στοιχειομετρικές και δίνουν ποσοτικά αποτελέσματα με τη βοήθεια πινάκων. Ο προσδιορισμός των σακχάρων στηρίζεται στην οξείδωση των σακχάρων από αλκαλικό διάλυμα Cu^{2+} παρουσία τρυγικού καλιονατρίου. Το τελευταίο χρησιμοποιείται για να παραμείνει διαλυμένος ο χαλκός στο αλκαλικό διάλυμα που απαιτείται για την οξείδωση των σακχάρων.

Στη μέθοδο Lane Eynon, το σακχαρούχο διάλυμα προστίθεται σε μείγμα διαλυμάτων Fehling A και B (1:1) που βράζουν. Αρχικά αποσπάται οξυγόνο και παράγεται $\text{Cu}(\text{OH})$. Αυτό μεταπίπτει αμέσως στο κεραμοκόκκινο Cu_2O .

Η συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγικής είναι



Το τελικό σημείο της ογκομέτρησης αναγνωρίζεται παρουσία κυανού του μεθυλενίου που αποχρωματίζεται με την πρώτη περίσσεια ανάγοντος σακχάρου, αφήνοντας να φανεί το κεραμοκόκκινο χρώμα του σχηματισθέντος Cu_2O .

Η οξείδωση των σακχάρων δεν ακολουθεί απλή στοιχειομετρική εξίσωση, αλλά με πολύπλοκο τρόπο επέρχεται διάσπαση του μορίου των σακχάρων. Οι εξόζες διασπώνται σε δύο τριόζες (δινδροξυ-ακετόνη και μεθυλογλυοξάλη) μεγαλύτερης αναγωγικής δύναμης. Για τον λόγο αυτό οι μέθοδοι αυτές είναι συμβατικές.

Η ποσότητα σακχάρου που αντιστοιχεί σε ορισμένη ποσότητα σακχάρου που βρίσκεται από πίνακες που συντάχτηκαν υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Παραλλαγή της Lane Eynon αποτελεί η μέθοδος Schoorl-Regenbogen.

Ιωδιομετρικός προσδιορισμός αλδοζών κατά Kolthoff

Το σακχαρούχο διάλυμα κατεργάζεται με περίσσεια διαλύματος ιωδίου σε αλκαλικό περιβάλλον. Κατόπιν το διάλυμα οξινίζεται με HCl ή H_2SO_4 και η περίσσεια του I_2 ογκομετρείται με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Η οξείδωση των αλδοζών βαίνει κατά την στοιχειομετρική αντίδραση



Οι αλδόζες (π.χ. γλυκόζη, λακτόζη) οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα αλδονικά οξέα, ενώ οι κετόζες (π.χ. φρουκτόζη) παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτες. Έτσι είναι δυνατός ο προσδιορισμός των αλδοζών παρουσία κετοζών.

Τα μη ανάγοντα σάκχαρα, όπως το καλαμοσάκχαρο, προσδιορίζονται από την διαφορά που παρουσιάζει στην αναγωγική ικανότητα σακχαρούχο διάλυμα πριν και μετά την υδρόλυση των σακχάρων.

Η υδρόλυση (υμβερτοποίηση) των μη αναγόντων σακχάρων γίνεται με HCl και βρασμό. Ακολουθεί εξουδετέρωση του οξέος (με NaOH και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη) και προσδιορισμός των συνολικών σακχάρων. Με αφαίρεση των απ' ευθείας αναγόντων σακχάρων από τα συνολικά προκύπτει η ποσότητα των μη αναγόντων σακχάρων.

Με συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων μπορεί να γίνει προσδιορισμός γλυκόζης, φρουκτόζης και καλαμοσακχάρου σε μίγμα.

Καταρχήν προσδιορίζονται γλυκόζη+φρουκτόζη με την μέθοδο Lane Eynon ή Schoorl και Regenbogen. Η γλυκόζη προσδιορίζεται με την μέθοδο Kolthoff οπότε με αφαίρεση προκύπτει η φρουκτόζη. Το καλαμοσάκχαρο προσδιορίζεται μετά από υμβερτοποίηση, όπως αναφέρεται παραπάνω.

Στο μέλι με αυτές τη μέθοδο Lane Eynon γίνεται προσδιορισμός των απευθείας αναγόντων σακχάρων. Επίσης, με την ίδια μέθοδο προσδιορίζονται τα συνολικά σάκχαρα μετά από ιμβερτοποίηση του δείγματος. Από τη διαφορά συνολικά-απευθείας ανάγοντα υπολογίζεται η συγκέντρωση του ιμβερτοσακχάρου. Με τη μέθοδο Kolthoff προσδιορίζονται οι αλδόζες, με κύρια τη γλυκόζη. Από τη διαφορά απευθείας ανάγοντα-αλδόζες υπολογίζονται οι κετόζες, με κύρια τη φρουκτόζη.

Υγρασία-Στερεό υπόλειμμα

Η υγρασία του μελιού καθορίζει την υφή του. Όσο πιο μικρή υγρασία έχει τόσο πιο παχύρρευστο είναι, ενώ μεγάλη υγρασία συνεπάγεται μέλι αραιό.

Η υγρασία του μελιού προσδιορίζεται με ξήρανση του υπό κενό στους 70 °C. Επίσης, απλούστερα, έμμεσα με προσδιορισμό του δείκτη διάθλασης.

Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μελιού ορίζεται ως αυτή 20 % w/v υδατικού διαλύματος μελιού στους 20 °C. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mS.cm-1.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαλύματος 20 g ξηράς ύλης μελιού σε 100 mL αποσταγμένου νερού μετράται με αγωγιμόμετρο. Δηλαδή μετά τον προσδιορισμό της υγρασίας υπολογίζεται το βάρος του μελιού το οποίο αντιστοιχεί σε 20 g ξηράς ύλης μελιού

Ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας βασίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης.

Οξύτητα και pH

Η οξύτητα του μελιού οφείλεται στα ελεύθερα οξέα και στις λακτόνες, με 7-47 και 0-19 meq/kg αντίστοιχα.

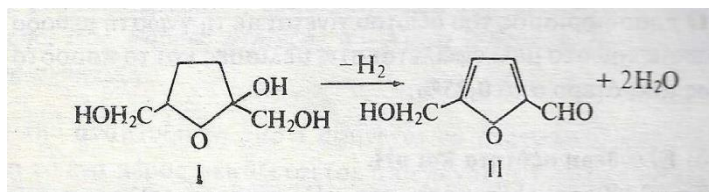
Το pH του μελιού κυμαίνεται στη περιοχή 3,4-6,1. Το pH πιθανώς σχετίζεται με την τάση του μελιού για κρυστάλλωση και αύξηση της υδροξυμεθυλοφουρουράλης (ΥΜΦ). Τα πιο όξινα μέλια (pH 3-4) παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση για κρυστάλλωση και αύξηση της ΥΜΦ, ενώ μέλια με pH 4-5 ή 6 παρουσιάζουν μηδενική ή μικρή τάση για κρυστάλλωση και αύξηση της ΥΜΦ.

Προσδιορισμός και ανίχνευση υδροξυμεθυλοφουρουράλης (ΥΜΦ)

Η υδροξυμεθυλοφουρουράλη προκύπτει με διάσπαση (αφυδάτωση) της φρουκτόζης.

Στο μέλι αυξημένα επίπεδα ΥΜΦ προκύπτουν με τη θέρμανση και την παλαίωσή του. Έτσι, είναι δείκτης θέρμανσης και παλαίωσης του μελιού.

Επίσης, αυξημένα επίπεδα ΥΜΦ προκύπτουν με νοθεία του μελιού με τεχνητό ιμβερτοζάχαρο. Το τεχνητό ιμβερτοζάχαρο είναι ισομοριακό μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης που παράγεται με υδρόλυση διαλύματος σακχαρόζης με οξέα.



Σχήμα. Σχηματισμός υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (II) από την φρουκτόζη (I).

Για την ανίχνευση της υδροξυμεθυλοφουρφουράλης χρησιμοποιείται η αντίδραση Fiehe. Με αντίδραση της ρεζορκίνης (ή οξικής ανιλίνης) με την υδροξυμεθυλοφουρφουράλη προκύπτει κόκκινο χρώμα.

Ανίχνευση αμυλοσιροπίου

Αμυλοσιρόπι είναι το προϊόν μερικής υδρόλυσης του αμύλου (καλαμποκιού), και είναι γνωστό στο εμπόριο σαν “γλυκόζη”. Είναι μίγμα δεξτρινών και ολιγοσακχαριτών, 40 % δεξτρίνες, 40 % γλυκόζη και 20 % νερό.

Το αμυλοσιρόπι επειδή έχει σημαντική γλυκύτητα προστίθεται σε διάφορα προϊόντα. Η παρουσία της στο μέλι συνιστά νοθεία.

Η ανίχνευση αμυλοσιροπίου στο μέλι βασίζεται στην ανίχνευση των δεξτρινών, που σπάνια υδρολύονται πλήρως.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προσδιορισμός σακχάρων

Προσδιορισμός απευθείας αναγόντων σακχάρων

Τιτλοδότηση του φελίγγειου υγρού

Για την **τιτλοδότηση** του φελίγγειου υγρού, 50 mL πρότυπου διαλύματος 1% σε ιμβερτοσάκχαρο φέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL, και εξουδετερώνονται με διάλυμα NaOH 27% και δείκτη φαινολοφθαλείνη. Μετά την εμφάνιση ροζ χρώματος γίνεται αραιώση μέχρι τα 250 mL. Στη συνέχεια το εξουδετερωμένο πρότυπο διάλυμα ιμβερτοσακχάρου μεταφέρεται σε προχοΐδα των 50 mL (με διαβάθμιση 0,1 mL), και χρησιμοποιείται για τιτλοδότηση του φελίγγειου υγρού.

Σε κωνική φιάλη των 250 mL φέρονται 10 mL διαλύματος Fehling A και 10 mL διαλύματος Fehling B (μετρημένα με προχοΐδα). Ακολουθεί βρασμός (με γκαζάκι υγραερίου) για 15 sec. Προστίθενται περίπου 15 mL πρότυπου διαλύματος ιμβερτοσακχάρου, ακολουθεί βρασμός για άλλα 15 sec. Η πορεία συνεχίζεται μέχρι να εξασθενήσει το έντονο κυανού χρώμα του CuSO₄. Προστίθενται σταγόνες 3 σταγόνες δείκτη κυανού του μεθυλενίου, και η ογκομέτρηση συνεχίζεται μέχρι να εμφανιστεί το έντονο κόκκινο χρώμα του Cu₂O. Καταγράφεται ο όγκος

του πρότυπου διαλύματος που καταναλώθηκε (χ mL, δοκιμαστική ογκομέτρηση). Σημειώνεται ότι γίνεται πρώτα δοκιμαστική ογκομέτρηση επειδή κατά την ογκομέτρηση το σακχαρούχο διάλυμα πρέπει να προστίθεται πολύ γρήγορα.

Ακολουθεί η τελική ογκομέτρηση με την ίδια πορεία. Όμως, στην περίπτωση αυτή προστίθενται γρήγορα $\chi-1$ mL του σακχαρούχου διαλύματος στο φελίγγειο υγρό, σταγόνες δείκτη κυανού του μεθυλενίου, και η ογκομέτρηση ολοκληρώνεται σε 1 min. Καταγράφεται ο όγκος του πρότυπου σακχαρούχου διαλύματος που καταναλώνεται (α mL, τελική ογκομέτρηση). Το α δεν είναι πάντα ίσο με χ .

Για την **ογκομέτρηση του δείγματος** ακολουθείται η ίδια πορεία όπως και στην δοκιμαστική ογκομέτρηση. Επειδή όμως στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση του σακχαρούχου διαλύματος είναι άγνωστη, η προσθήκη του πρέπει να γίνεται προσεκτικά αρχίζοντας από 3-4 ή 5 mL και όχι από 15.

Και για το δείγμα, όπως και για το πρότυπο διάλυμα, γίνεται δοκιμαστική και κανονική ογκομέτρηση (εφ' όσον υπάρχει αρκετή ποσότητα δείγματος).

Σημειώνεται ο αριθμός β των mL του άγνωστου σακχαρούχου διαλύματος, που καταναλώθηκε στην τελική (κανονική) ογκομέτρηση.

Η % περιεκτικότητα του δείγματος σε ιμβερτοσάκχαρο υπολογίζεται από την σχέση

Ιμβερτοσάκχαρο % = $0,2 \alpha / \beta$, όπου α = ο αριθμός των mL του πρότυπου σακχαρούχου διαλύματος που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση ορισμένου όγκου φελίγγειου υγρού,

β = ο αντίστοιχος αριθμός των mL του δείγματος που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση ίσου όγκου φελίγγειου υγρού.

Η περιεκτικότητα του άγνωστου δείγματος σε ανάγοντα σάκχαρα (ιμβερτοσάκχαρα) πρέπει να κυμαίνεται στα όρια 0,3-0,8 % και οι συνθήκες πρέπει να τηρούνται σχολαστικά, για να είναι επαναλήψιμα τα αποτελέσματα.

Συνοπτικά ο προσδιορισμός των απευθείας αναγόντων σακχάρων

Χρησιμοποιείται φελίγγειο υγρό (10 mL + 10 mL), μέθοδος Lane-Eynon. Το φελίγγειο υγρό (10 mL + 10 mL) τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα σακχάρου.
% ανάγοντα σάκχαρα = $0,2 \chi \alpha / \beta$

α = mL πρότυπου διαλύματος,

β = mL άγνωστου διαλύματος (δείγματος).

Η συγκέντρωση του δείγματος σε ανάγοντα σάκχαρα πρέπει να είναι 0,3-0,8 %.

Σημείωση: τα δείγματα είναι διαλύματα μελιού. Έτσι, προσδιορίζονται % W/V ανάγοντα σάκχαρα σε αυτό το διάλυμα. Θα δίνεται και η περιεκτικότητα του κάθε δείγματος σε μέλι % W/V. Έτσι, μπορεί να προσδιορίζονται τα ανάγοντα σάκχαρα στο μέλι % W/W.

Τα σχόλια και η γνωμάτευση να αφορούν το μέλι και όχι το διάλυμα μελιού που δίνεται ως δείγμα.

Αυτό ισχύει για όλους τους προσδιορισμούς. Δηλαδή αναγόντων σακχάρων, σακχαρόζης, γλυκόζης και φρουκτόζης.

Προσδιορισμός συνολικών σακχάρων

Ο προσδιορισμός συνολικών σακχάρων (ανάγοντα σάκχαρα και σακχαρόζη) μπορεί να γίνει να γίνει με την ίδια μέθοδο προσδιορισμού αναγόντων σακχάρων (μέθοδος Lane-Eynon), αφού προηγηθεί ιμβερτοποίηση του καλαμοσακχάρου.

Πραγματοποιείται ιμβερτοποίηση με προσθήκη οξέος και βρασμό σε υδατόλουτρο.

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL φέρονται 50 mL του διαλύματος του δείγματος (το ίδιο που χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό των απευθείας αναγόντων σακχάρων). Προστίθενται 3 mL HCl 0,5N και η ογκομετρική φιάλη βυθίστηκε για 30 min σε υδατόλουτρο που βράζει (για υδρόλυση/ιμβερτοποίηση του καλαμοσακχάρου). Στη συνέχεια, μετά από ψύξη, γίνεται εξουδετέρωση με NaOH 0,25N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη. Ακολουθεί συμπλήρωση μέχρι τη χαραγή με αποσταγμένο νερό. Για καλύτερη διαχείριση του διαλύματος μπορεί να γίνει μεταφορά σε ποτήρι ζέσης των 100 mL και στη συνέχεια επιστροφή στην ογκομετρική φιάλη.

Στη συνέχεια το διάλυμα φέρεται σε προχοΐδα και γίνεται ο προσδιορισμός των συνολικών σακχάρων (απευθείας ανάγοντα + ιμβερτοσάκχαρο από ιμβερτοποίηση της σακχαρόζης) με τη μέθοδο Lane-Eynon.

$$\% \text{ συνολικά σάκχαρα} = 2 \chi 0,2 \chi \alpha / \beta$$

Όπου α = mL πρότυπου διαλύματος, και β = mL άγνωστου διαλύματος (δείγματος). Ο συντελεστής 2 προκύπτει από την αραιώση του δείγματος κατά την ιμβερτοποίηση.

Υπολογισμός της ζαχαρόζης

Η σακχαρόζη προσδιορίζεται από τα ανάγοντα σάκχαρα μετά και πριν από την ιμβερτοποίηση, με την ίδια μέθοδο (Lane-Eynon).

Η περιεκτικότητα σε σακχαρόζη προκύπτει από τη διαφορά τους η οποία πολλαπλασιάζεται με τον συντελεστή 0,95. Ο συντελεστής 0,95 προκύπτει από το ότι 342 μ.β. σακχαρόζης αποδίδουν 360 μ.β. ιμβερτοσακχάρου, $342:360 = 0,95$.

Προσδιορισμός αλδοζών

Οι αλδόζες (όπως η γλυκόζη) μπορεί να προσδιοριστούν παρουσία κετοζών (όπως η φρουκτόζη και η σακχαρόζη) με τη μέθοδο Kolthoff.

Χρησιμοποιείται αλκαλικό διάλυμα ιωδίου (οξειδώνει τις αλδόζες) και 20 mL δείγματος. Η περίσσεια του ιωδίου ογκομετρείται με 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και δείκτη άμυλο. Παράλληλα πραγματοποιείται και λευκός προσδιορισμός.

Η διαφορά των όγκων του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ στις ογκομετρήσεις τυφλού και δείγματος αντιστοιχεί στο ιώδιο που καταναλώθηκε για την οξείδωση των αλδοζών.

1 mL διαλύματος 0,1 N ιωδίου αντιστοιχεί σε 9,1 mg γλυκόζης.

Σε κωνική φιάλη των 250 mL με εσφυρισμένο πώμα, μεταφέρονται 20 mL δείγματος, 5 mL NaOH 0,5N και 20 mL διαλύματος ιωδίου 0,1N. Μετά από παραμονή στο σκοτάδι για 15 min, προστίθενται 5 mL H_2SO_4 5N και ακολουθεί ογκομέτρηση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N και δείκτη άμυλο. Στον λευκό προσδιορισμό ακολουθείται η ίδια διαδικασία, με τη μόνη διαφορά την προσθήκη 20 mL νερού αντί 20 mL δείγματος.

Υπολογισμός φρουκτόζης σε μίγμα με γλυκόζη

Με τη μέθοδο Lane-Eynon προσδιορίζονται τα (απευθείας) ανάγοντα σάκχαρα, με κύρια τη φρουκτόζη και τη γλυκόζη. Με τη μέθοδο Kolthoff προσδιορίζονται οι αλδόζες, με κύρια τη γλυκόζη, παρουσία κετοζών (με κύρια τη φρουκτόζη). Σε μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης, από τη διαφορά τους προκύπτει η περιεκτικότητα σε φρουκτόζη.

Υγρασία

Η υγρασία του μελιού προσδιορίζεται με μέτρηση του δείκτη διάθλασης του μελιού και χρήση σχετικού πίνακα. Η μέθοδος στηρίζεται στο ότι ο δείκτης διάθλασης είναι ανάλογος των στερεών συστατικών του μελιού. Ο πίνακας κατασκευάστηκε από συσχέτιση του δείκτη διάθλασης με την υγρασία όπως προσδιορίστηκε με ξήρανση υπό κενό.

Χρησιμοποιείται διαθλασίμετρο τύπου Abbe, με θερμοστάθιση στους 20 °C. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται αποσταγμένο νερό, που έχει δείκτη διάθλασης (nD) 1,3330 στους 20 °C.

Το δείγμα μελιού ομογενοποιείται με ανακίνηση και τοποθετείται σε εσφυρισμένη φιάλη. Η κλειστή φιάλη τοποθετείται σε υδατόλουτρο 50 °C μέχρι να διαλυθούν τυχόν κρύσταλλοι σακχάρου. Ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ανακινείται πάλι. Η φιάλη παραμένει κλειστή (αποφυγή αέρα).

Αμέσως μετά από την ανακίνηση δείγμα μελιού τοποθετείται και καλύπτει το πρίσμα του διαθλασίμετρου.

Χρησιμοποιείται διαθλασίμετρο τύπου Abbe που θερμοστατείται στους 20 °C. Η επιφάνεια (πρίσμα) του διαθλασίμετρου πρέπει να είναι καθαρό και στεγνό.

Μετά από 2 min από την τοποθέτηση του δείγματος μετράται ο δείκτης διάθλασης. Για κάθε δείγμα γίνονται δύο μετρήσεις και λαμβάνεται ο μέσος όρος και το εύρος των τιμών.

Από Πίνακα (παρατίθεται παρακάτω) από τον δείκτη διάθλασης στους 20°C προκύπτει η υγρασία του μελιού.

Για θερμοκρασίες υψηλότερη από τους 20 °C προστίθεται 0,00023 ανά βαθμό °C. Για θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 20 °C αφαιρείται 0,00023 ανά βαθμό 20 °C.

Πίνακας. Αντιστοίχιση του δείκτη διάθλασης στους 20 °C με την υγρασία μελιού.

Water Content,	Refractive Index	Water Content	Refractive Index
g/100 g	20°C	g/100 g	20°C
13.0	1.5044	19.0	1.4890
13.2	1.5038	19.2	1.4885
13.4	1.5033	19.4	1.4880
13.6	1.5028	19.6	1.4875
13.8	1.5023	19.8	1.4870
14.0	1.5018	20.0	1.4865
14.2	1.5012	20.2	1.4860
14.4	1.5007	20.4	1.4855
14.6	1.5002	20.6	1.4850
14.8	1.4997	20.8	1.4845
15.0	1.4992	21.0	1.4840
15.2	1.4987	21.2	1.4835
15.4	1.4982	21.4	1.4830
15.6	1.4976	21.6	1.4825
15.8	1.4971	21.8	1.4820
16.0	1.4966	22.0	1.4815
16.2	1.4961	22.2	1.4810
16.4	1.4956	22.4	1.4805
16.6	1.4951	22.6	1.4800
16.8	1.4946	22.8	1.4795
17.0	1.4940	23.0	1.4790
17.2	1.4935	23.2	1.4785
17.4	1.4930	23.4	1.4780
17.6	1.4925	23.6	1.4775
17.8	1.4920	23.8	1.4770
18.0	1.4915	24.0	1.4765
18.2	1.4910	24.2	1.4760
18.4	1.4905	24.4	1.4755
18.6	1.4900	24.6	1.4750
18.8	1.4895	24.8	1.4745
		25.0	1.4740

Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Για τον προσδιορισμό, ποσότητα μελιού που αντιστοιχεί σε 20 g άνυδρου μελιού διαλύεται σε ποσότητα αποσταγμένου νερού. Ακολουθεί μεταφορά σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και συμπλήρωση του όγκου. Σε ποτήρι ζέσης μεταφέρονται 40 mL του διαλύματος, και το ποτήρι τοποθετείται σε υδατόλουτρο που είναι θερμοστατημένο στους 20 °C μέχρι να εξισορροπηθεί η θερμοκρασία. Ξεπλένεται το ηλεκτρόδιο του αγωγιμόμετρου με το διάλυμα του μελιού που περίσσεψε. Βυθίζεται το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα του μελιού και μετράται άμεσα (γρήγορα) η αγωγιμότητα.

Η μέθοδος είναι έγκυρη για μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του μελιού στην περιοχή 0,1 – 3 mS.cm⁻¹.

Εάν ο προσδιορισμός πραγματοποιηθεί σε διαφορετική θερμοκρασία, χρησιμοποιείται συντελεστής για υπολογισμό της τιμής στους 20 °C.

Για θερμοκρασίες πάνω από τους 20 °C γίνεται αφαίρεση 3,2 % της τιμής για κάθε °C. Για θερμοκρασίες κάτω από τους 20 °C γίνεται πρόσθεση 3,2 % της τιμής για κάθε °C.

Προσδιορισμός υδροξυμεθυλοφουρφουράλης

Ο προσδιορισμός της υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (ΥΜΦ) μπορεί να γίνει με μέτρηση της απορρόφησης στο υπεριώδες στα 284 nm. Για αποφυγή αποκλίσεων επειδή άλλες ενώσεις απορροφούν σε αυτό το μήκος κύματος γίνεται μέτρηση της απορρόφησης διαυγούς διαλύματος μελιού χωρίς και με την προσθήκη όξινων θειωδών ιόντων, και υπολογίζεται η διαφορά. Η συγκέντρωση της ΥΜΦ υπολογίζεται με αφαίρεση της απορρόφησης στα 336 nm.

Σε ποτήρι των 50 mL ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 5 g μελιού, διαλύονται σε περίπου 25 mL νερό, και γίνεται μεταφορά σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Προστίθενται 0,5 mL διαλύματος Carrez I και γίνεται ανάδευση. Ακολούθως, γίνεται προσθήκη 0,5 mL διαλύματος Carrez II, γίνεται ανάδευση. Γίνεται συμπλήρωση με νερό, ενώ μπορεί να προστεθεί σταγόνα αιθανόλης για μείωση του αφρισμού.

Ακολουθεί διήθηση από φίλτρο χαρτιού σε ογκομετρικό κύλινδρο, και απορρίπτονται τα πρώτα 10 mL του διηθήματος. Στη συνέχεια, σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες μεταφέρονται από 5 mL του διηθήματος. Στον ένα δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται 5 mL νερό (δείγμα), και γίνεται καλή ανάδευση. Στον άλλο δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται 5 mL 0,2 % NaHSO₃ (διάλυμα αναφοράς) και γίνεται καλή ανάδευση.

Μετράται η απορρόφηση του δείγματος στα 284 nm και στα 336 nm έναντι του διαλύματος αναφοράς (μηδενισμός φωτομέτρου). Εάν η απορρόφηση στα 284 nm είναι πάνω από 0,6 γίνεται αραίωση του διαλύματος του δείγματος με νερό και του διαλύματος αναφοράς με το διάλυμα του NaHSO₃ στον ίδιο βαθμό, και επαναλαμβάνεται η μέτρηση.

Η συγκέντρωση της ΥΜΦ σε mg/Kg υπολογίζεται από τη σχέση

$ΥΜΦ \text{ σε mg/Kg} = (A284-A336) \chi 149,7 \chi 5 \chi D/W$

Όπου D είναι ο συντελεστής αραίωσης (αν έχει γίνει αραίωση) και W το βάρος του μελιού στο δείγμα. Το αποτέλεσμα εκφράζεται με ένα δεκαδικό.

Ανίχνευση ιμβερτοζαχάρου

Για την ανίχνευση της υδροξυμεθυλοφουρφουράλης και του τεχνητού ιμβεροσακχάρου χρησιμοποιείται διάλυμα ρεσορκίνης, που προστίθεται σε εκχύλισμα μελιού με αιθέρα.

Σε ποτήρι ζέσης των 25 mL γίνεται καλή ανάμιξη 4-5 g μελιού με 5 mL αιθέρα. ο αιθερικό εκχύλισμα (επάνω υγρή φάση) μεταφέρεται σε κάψα πορσελάνης, και ακολουθεί εξάτμιση του αιθέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (αφήνεται προς εξάτμιση). Δεν εφαρμόζεται θέρμανση καθόσον με θέρμανση του μελιού προκύπτει υδροξυμεθυλοφουρφουράλη.

Στο υπόλειμμα προστίθενται λίγες σταγόνες πρόσφατου διαλύματος 1 % ρεσορκίνης σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ (εργασία σε απαγωγό).

Εμφάνιση έντονου κόκκινου χρώματος που διατηρείται για τουλάχιστον μία ώρα δείχνει την ύπαρξη τεχνητού ιμβερτοσακχάρου.

Σημειώνεται ότι από αγνό μέλι που έχει θερμανθεί μπορεί να προκύψει πορτοκαλί-ρόδινο χρώμα που εξαφανίζεται γρήγορα.

Ανίχνευση αμυλοσιροπίου

Για την ανίχνευση του αμυλοσιροπίου, σε ποτήρι ζέσης των 100 mL 5 (ή παραπάνω) g μελιού διαλύονται σε 10 mL νερού. Στη συνέχεια προστίθεται 1 (ή περισσότερα) mL διαλύματος ταννίνης 10 %. Η ταννίνη καταβυθίζονται οι πρωτεΐνες, δεδομένου ότι παρουσία πρωτεϊνών στη συνέχεια σχηματίζεται θόλωμα με την αλκοόλη.

Το μίγμα θερμαίνεται επί 15 min σε ζέον υδατόλουτρο και στη συνέχεια ψύχεται. Ακολουθεί διήθηση με χάρτινο ηθμό σε ογκομετρικό κύλινδρο των 25 mL. Σε ποτήρι ζέσης των 100 mL φέρονται 2 mL του διηθήματος, προστίθενται 2 σταγόνες (ή παραπάνω) πυκνού HCl (σε απαγωγό) και 20 mL αλκοόλης, και ακολουθεί καλή ανατάραξη.

Η εμφάνιση γαλακτώδους θολώματος δείχνει την νοθεία μελιού με αμυλοσιρόπι. Το θόλωμα εμφανίζεται καθόσον οι αμυλοδεξτρίνες είναι αδιάλυτες σε όξινο διάλυμα αλκοόλης.

Οξύτητα και pH (ΔΕΝ ΘΑ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΕΙ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ)

Η μέθοδος εφαρμόζεται σε όλα τα μέλια.

Το pH ορίζεται όπως γενικά. Η ελεύθερη οξύτητα του μελιού είναι το περιεχόμενο όλων των ελεύθερων οξέων. Εκφράζεται σε milliequivalents / kg μελιού.

Το δείγμα μελιού διαλύεται σε νερό. Μετράται το pH, και το διάλυμα ογκομετρείται με 0,1 N NaOH μέχρι το pH να φτάσει στην τιμή 8,3. Εναλλακτικά, η οξύτητα προσδιορίζεται με ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη.

Σε κωνική των 250 mL 10 g (ομογενοποιημένου/αντιπροσωπευτικού) δείγματος μελιού που έχει αναμιχθεί για να είναι αντιπροσωπευτικό διαλύονται σε 75 mL αποσταγμένου νερού ελεύθερου διοξειδίου του άνθρακα.

Για τη μέτρηση του pH γίνεται ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα και γίνεται εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του πεχαμέτρου. Το pH εκφράζεται με ακρίβεια δύο δεκαδικών.

Για τον προσδιορισμό της οξύτητας, γίνεται ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH μέχρι το pH να φτάσει στο 8,3. Η ογκομέτρηση ολοκληρώνεται σε 2 min.

Εναλλακτικά γίνεται ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη. 1mL 0,1 N NaOH αντιστοιχεί με 4,6 mg HCOOH. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε % μυρμηκικό οξύ ή σε χιλιοστοϊσοδύναμα οξέος ανά kg αρχικού δείγματος (ο αριθμός των ml 0,1 N NaOH που καταναλώθηκαν στην ογκομέτρηση πολλαπλασιασμένος επί 10).

Βιβλιογραφία

Harmonized Methods of the International Honey Commission.

International Honey Commission, 2009.

Ρούσσης Ι. α) Εξέταση τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1988, β) Εργαστηριακές ασκήσεις ελέγχου ποιότητας τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2001, γ) Χημεία Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2019.

Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 2

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

Ιωάννης Ρούσσης

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το πόσιμο νερό είναι αγαθό απαραίτητο στον άνθρωπο, δεδομένου ότι ο άνθρωπος είναι 'ον υγρής φάσης'. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η καλή ποιότητα του πόσιμου νερού.

Πόσιμο νερό είναι αυτό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Πρέπει να είναι διαυγές, αβλαβές, άοσμο, άχρωμο, δροσερό, με ευχάριστη γεύση, ελεύθερο παθογόνων μικροοργανισμών (αβλαβές) και με μικρό πληθυσμό μικροοργανισμών, να μην προκαλεί διάβρωση των μετάλλων.

Οι διαλυτές ενώσεις είναι μόνο σε χαμηλά όρια, και τα ανόργανα συνήθως σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 1 g/L. Τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ ορισμένων αποδεκτών ορίων που ορίζονται από τις αντίστοιχες κοινοτικές οδηγίες.

Το πόσιμο νερό διακρίνεται στο νερό της ύδρευσης και στο εμφιαλωμένο. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες εμφιαλωμένου νερού, το επιτραπέζιο, το φυσικό μεταλλικό νερό και το νερό πηγής.

Σύμφωνα με τη νομοθεσία, το επιτραπέζιο νερό επιτρέπεται να είναι οποιασδήποτε προέλευσης (γεώτρηση, λίμνη, ποτάμι, αφαλατωμένο νερό θάλασσας).

Το επιτραπέζιο νερό επιτρέπεται να υποβληθεί σε διεργασίες απολύμανσης. Επίσης, σε κατεργασίες για να είναι η σύστασή του να είναι σύμφωνη για το πόσιμο νερό. Συνήθως τα επιτραπέζια νερά υφίστανται τη διαδικασία της μικροδιήθησης και του οζονισμού (απολύμανση με όζον). Πρακτικά, η σύσταση του επιτραπέζιου νερού και του νερού της βρύσης είναι ίδια.

Το φυσικό μεταλλικό νερό έχει αποκλειστικά υπόγεια προέλευση. Απαγορεύεται οποιαδήποτε κατεργασία ή απολύμανση στο φυσικό μεταλλικό νερό, σε αντίθεση με το επιτραπέζιο. Η σύσταση του φυσικού μεταλλικού νερού μπορεί να διαφέρει από αυτήν του κοινού πόσιμου νερού (επιτραπέζιου). Παράδειγμα μπορεί να είναι πιο πλούσια σε διάφορα μέταλλα και ιχνοστοιχεία, όπως το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το κάλιο. Για κάποιες παραμέτρους του δεν ορίζονται ανώτατα επιτρεπόμενα όρια ή ορίζονται όρια διαφορετικά από αυτά που ισχύουν για το κοινό επιτραπέζιο νερό. Η μόνη επεξεργασία που επιτρέπεται στο φυσικό μεταλλικό νερό είναι η προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα.

Το νερό πηγής είναι υπόγειας προέλευσης και δεν υπόκειται σε επεξεργασία απολύμανσης, όπως το φυσικό μεταλλικό νερό. Όμως, τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά ακολουθούν αυτά του κοινού πόσιμου νερού.

Η ολική σκληρότητα του νερού αφορά τη συγκέντρωση των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου. Η σκληρότητα διακρίνεται σε ανθρακική (ή παροδική), που οφείλεται στα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου, και σε μη ανθρακική (ή μόνιμη), που οφείλεται στα

χλωριούχα και τα θειικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου. Επειδή συνήθως η σκληρότητα οφείλεται στα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου, η σκληρότητα αντιπροσωπεύει το σύνολο των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, τα οποία εκφράζονται ως ανθρακικό ασβέστιο ή ως οξείδιο του ασβεστίου. Δηλαδή η σκληρότητα εκφράζεται σε mg/L CaCO₃. Το νερό χαρακτηρίζεται ανάλογα με τη σκληρότητα ως εξής.

Μαλακό 0-60 mg/L CaCO₃, Μέτρια σκληρό 60-120 mg/L CaCO₃, Σκληρό 120-180 mg/L CaCO₃, Πολύ σκληρό > 180 mg/L CaCO₃.

Μονάδες της σκληρότητας του νερού είναι ο γαλλικός βαθμός (°f), 1 mg CaCO₃ στα 100 mL νερού, ο αγγλικός βαθμός (°e), 1 κόκκος CaCO₃ σε 1 γαλλόνιο νερού (1 mg CaCO₃ στα 70 mL νερού), και ο γερμανικός βαθμός (°d), 1 mg CaO στα 100 mL νερού.

Οι διάφορες ενώσεις του αζώτου στο νερό αποτελούν ενδείξεις της επιβάρυνσής του με ρύπους. Μέγιστο νιτρικών είναι τα 50 mg/L. Πάντως, στα περισσότερα νερά είναι μικρότερη από 5 mg/L. Μέγιστο νιτρωδών στα φυσικά μεταλλικά νερά είναι 0,1 mg/L, ενώ στα επιτραπέζια 0,50 mg/L. Μέγιστο αμμωνιακών είναι 0,50 mg/L.

Τα επιτρεπόμενα όρια του pH στο επιτραπέζιο νερό είναι 6,5-9,5, ενώ για το φυσικό μεταλλικό νερό δεν αναφέρεται όριο.

Το επιτρεπόμενο ανώτατο όριο της αγωγιμότητας είναι το 2.500 μS/cm, μετρημένη στους 20° C, για τα επιτραπέζια νερά, ενώ για τα φυσικά μεταλλικά νερά δεν ορίζεται όριο.

Το στερεό υπόλειμμα συνιστάται να είναι μικρότερο των 500 mg/L για το επιτραπέζιο νερό, ενώ για το φυσικό μεταλλικό νερό δεν υπάρχει αντίστοιχο όριο.

Το ασβέστιο που περιέχεται στο νερό έχει καλή βιοδιαθεσιμότητα (δηλαδή αξιοποιείται πλήρως από τον οργανισμό μας) και μπορεί να συμβάλει στη συνολική ημερήσια πρόσληψη ασβεστίου.

Το φυσικό μεταλλικό νερό μπορεί να έχει διάφορες επισημάνσεις με τις ισχύουσες προϋποθέσεις, κάποιες από τις οποίες είναι οι παρακάτω.

Με χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα, στερεό υπόλειμμα (άλατα) μέγιστο 500 mg/L. Με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε άλατα, στερεό υπόλειμμα μέγιστο 50 mg/L.

Με υψηλή περιεκτικότητα σε άλατα (πλούσιο σε άλατα), στερεό υπόλειμμα ελάχιστο 1.500 mg/L.

Θολερότητα

Η διαύγεια του πόσιμου νερού είναι σημαντικός παράγοντας ποιότητας.

Θολερότητα είναι μία έκφραση της οπτικής ιδιότητας που προκαλεί διασπορά και απορρόφηση του φωτός παρά διέλευση μέσω του δείγματος. Οφείλεται στην παρουσία αιωρουμένων υλών.

Η θολερότητα είναι μέτρο αιωρούμενων συστατικών. Το μέγιστο επιθυμητό όριο είναι 5 μονάδες θολερότητας και το μέγιστο επιτρεπτό όριο 25 μονάδες θολερότητας (μονάδες NTU, Nephelometric Turbidity Units).

Η νεφελομετρική μέθοδος απότιμησης της θολερότητας βασίζεται στη σύγκριση της έντασης της διασκορπιζόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, υπό καθορισμένες συνθήκες, με την ένταση της ακτινοβολίας διασποράς από πρότυπο αιώρημα (εναιώρημα) αναφοράς. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της ακτινοβολίας διασποράς τόσο μεγαλύτερη είναι η θολερότητα. Το θολερόμετρο αποτελείται από ένα νεφελόμετρο με μία πηγή ακτινοβολίας (λάμπα βολφραμίου) και ένα ή περισσότερους φωτοηλεκτρικούς ανιχνευτές με συσκευή ανάγνωσης της έντασης της ακτινοβολίας διασποράς, στα 90 deg με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Οι σωλήνες δείγματος είναι από καθαρό άχρωμο γυαλί. Ως πρότυπο αιώρημα αναφοράς χρησιμοποιείται συνήθως πολυμερές φορμαζίνης. Η θολερότητα μιας συγκέντρωσης αιωρήματος φορμαζίνης ορίζεται ως 40 νεφελομετρικές μονάδες.

Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα είναι μέτρο των ολικών διαλυμένων στερεών. Με πολλαπλασιασμό της ειδικής αγωγιμότητας του νερού ($\mu\text{S}/\text{cm}$) με εμπειρικό συντελεστή (0,55-0,9, ανάλογα με τη σύσταση του νερού και τη θερμοκρασία) υπολογίζονται τα ολικά διαλυμένα στερεά του νερού σε mg/L .

Η αγωγιμότητα κυμαίνεται σε ευρέα όρια, όπως 150-1000 μS είτε 50 έως 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Το νομοθετικό όριο είναι 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Η αγωγιμότητα μετράται με αγωγιμόμετρο.

pH

Το pH του πόσιμου νερού σύμφωνα με τη νομοθεσία κυμαίνεται στην περιοχή 6,5-9,5.

Το pH μετράται με πεχάμετρο.

Ολική σκληρότητα

Το πόσιμο νερό περιέχει κυρίως όξινα ανθρακικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου, και επίσης άλλα άλατα. Το νερό που περιέχει μεγάλες ποσότητες αλάτων χαρακτηρίζεται σκληρό.

Παροδική σκληρότητα ονομάζεται αυτή που οφείλεται στα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου, και μόνιμη αυτή που οφείλεται στα χλωριούχα και θειικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου.

Ο χαρακτηρισμός του νερού ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε CaCO_3 είναι μαλακό 0-60, μέτρια σκληρό 60-120, σκληρό 120-180, πολύ σκληρό $> 180 \text{ mg}/\text{L CaCO}_3$. Το διεθνές μέγιστο επιθυμητό όριο σκληρότητας είναι 100, και το μέγιστο επιτρεπτό 500 $\text{mg}/\text{L CaCO}_3$.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού γίνεται με EDTA (αιθυλενο διαμινο τετραοξικό οξύ) παρουσία $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$, pH 10,0, παρουσία του δείκτη εριόχρωμα T (eriochrome black T).

Ασβέστιο και μαγνήσιο

Το διεθνές όριο σκληρότητας ασβεστίου είναι 75 mg/L το μέγιστο επιθυμητό και 200 mg/L το μέγιστο επιτρεπτό. Η σκληρότητα μαγνησίου προκύπτει με αφαίρεση της σκληρότητας ασβεστίου από την ολική σκληρότητα.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας ασβεστίου γίνεται με EDTA σε pH 12-13 {το μαγνήσιο καταβυθίζεται ως $Mg(OH)_2$ } και δείκτη μουρεξείδιο.

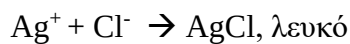
Χλωριούχα

Τα χλωριούχα είναι τα κύρια ανόργανα ανιόντα στο νερό. Η γεύση άλατος στο πόσιμο νερό εξαρτάται από τη συγκέντρωση των χλωριούχων και τη σύσταση του νερού. Νερό με υψηλά επίπεδα χλωριούχων μπορεί να έχει αλμυρή γεύση.

Το νομοθετικό όριο για τα χλωριούχα είναι 250 mg/L.

Για τον προσδιορισμό των χλωριούχων υπάρχουν σταθμικές και ογκομετρικές μέθοδοι, στις οποίες χρησιμοποιείται νιτρικός άργυρος.

Στην ογκομετρική μέθοδο Mohr ο προσδιορισμός βασίζεται στην καθίζηση των χλωριούχων με Ag^+ σε ουδέτερο ή ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον (pH 6,5-10). Σε χαμηλότερα pH ευνοείται η καθίζηση υδροξειδίου ή οξειδίου του αργύρου. Ως δείκτης χρησιμοποιούνται χρωμικά ιόντα. Ο χλωριούχος άργυρος καθιζάνει ποσοτικά πριν τη δημιουργία κόκκινου χρωμικού αργύρου. Οι ενώσεις που συνήθως υπάρχουν στο πόσιμο νερό δεν παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό.



Θειικά

Τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}) είναι πολύ διαδεδομένα στη φύση και μπορεί να βρίσκονται στο πόσιμο νερό σε διάφορες συγκεντρώσεις. Σε συγκεντρώσεις πάνω από 500 mg/L προσδίνουν στο νερό πικρή γεύση, και σε συγκεντρώσεις πάνω από 1000 mg/L έχουν καθαριστική δράση (θειικό νάτριο και θειικό μαγνήσιο).

Τα θειικά ιόντα προσδιορίζονται με διάφορες μεθόδους, όπως σταθμικές, ογκομετρικές.

Σύμφωνα με μέθοδο σχηματισμού θολώματος, τα θειικά ιόντα αντιδρούν με το χλωριούχο βάριο ($BaCl_2$) σε διάλυμα οξικού οξέος. Σχηματίζονται κρύσταλλοι θειικού βαρίου ($BaSO_4$) που έχουν ομοιόμορφο σχήμα. Μετράται η απορρόφηση του αιωρήματος (εναιωρήματος) του θειικού βαρίου. Τα ιόντα που συνήθως υπάρχουν στο πόσιμο νερό δεν δημιουργούν αδιάλυτες ενώσεις με το βάριο στις ισχυρά όξινες συνθήκες.

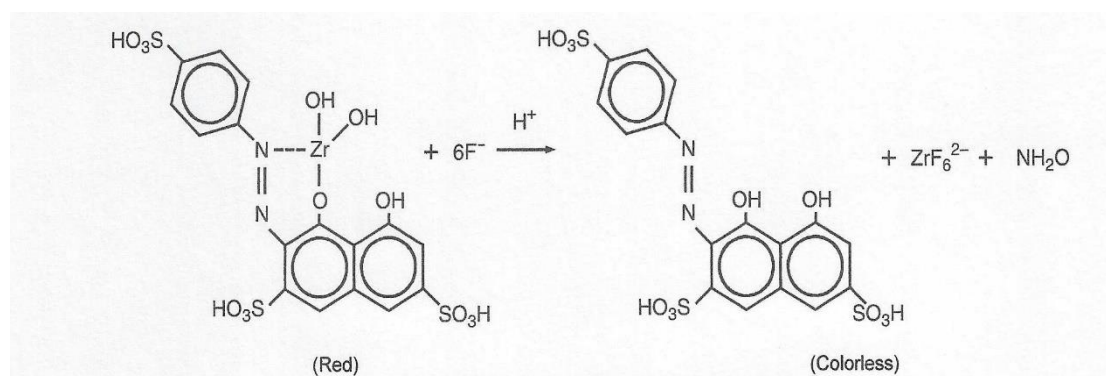
Φθοριούχα

Το φθόριο βρίσκεται στα φυσικά νερά και παραμένει σε κάποια επίπεδα στο πόσιμο συχνά της τάξης των 1 mg/L. Στην τροφική αλυσίδα εισέρχεται κυρίως με το πόσιμο νερό. Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο φθορίου στο πόσιμο νερό θεωρείται το 1 mg/L, και άριστο επίπεδο τα 0,7

mg/L. Σε τέτοια επίπεδα έχει θετική επίδραση στην υγιεινή των δοντιών με ανασταλτική δράση έναντι της τερηδόνας. Σε επίπεδα πάνω από 1 mg/L, και σε υψηλότερα επίπεδα όπως 3-6 mg/L, προκαλεί αποχρωματισμό του σμάλτου των δοντιών και άλλα προβλήματα. Η φθορίωση του πόσιμου νερού αμφισβητείται από πολλούς.

Γενικά, είναι σωστό να ελέγχονται τα επίπεδα φθορίου στο πόσιμο νερό.

Η μέθοδος προσδιορισμού του φθορίου βασίζεται στην αντίδραση των φθοριούχων με ένα σύμπλοκο ζirkονίου-χρωστικής σκοτεινού κόκκινου χρώματος. Τα φθοριούχα αντιδρούν σε όξινο περιβάλλον και σχηματίζουν με το ζirkόνιο ένα άχρωμο σύμπλοκο. Έτσι, συμβαίνει μείωση του κόκκινου χρώματος, και μείωση της απορρόφησης στα 570 nm. Με μέτρηση της απορρόφησης στα 570 nm και πρότυπη καμπύλη προκύπτει ακριβής προσδιορισμός του φθορίου. Η μέθοδος προτιμάται καθώς είναι γρήγορη, και το αντιδραστήριο του συμπλόκου ζirkονίου-χρωστικής σταθερό.



Σχήμα. Αντίδραση προσδιορισμού φθορίου.

Νιτρικά

Τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-), όπως και τα νιτρώδη (NO_2^-) και τα αμμωνιακά (NH_4^+), είναι δείκτες ύπαρξης οργανικού φορτίου. Κατά συνέπεια η παρουσία των νιτρικών στο πόσιμο νερό σε επίπεδα πάνω από τα όρια είναι ανεπιθύμητη. Τα όρια είναι 50 mg/L.

Τα νιτρικά, με αναγωγή τους σε νιτρώδη, δημιουργούν προβλήματα υγείας στον οργανισμό όπως η δημιουργία νιτροζαμινών που μπορεί να είναι καρκινογόνες.

Η απορρόφηση στα 220 nm είναι μέτρο της συγκέντρωσης των νιτρικών. Στα 220 nm απορροφά και διαλυμένη οργανική ύλη. Όμως, οι διαλυμένες οργανικές ενώσεις απορροφούν στα 275 nm όπου δεν απορροφούν τα νιτρικά. Έτσι, με μέτρηση και της απορρόφησης και στα 275 nm γίνεται διόρθωση της συγκέντρωσης των νιτρικών.

Η μέθοδος είναι απλή και γρήγορη. Χρησιμοποιείται στην ανάλυση πόσιμων νερών και γενικότερα νερών με χαμηλά επίπεδα οργανικής ύλης.

Ανίχνευση νιτρικών, νιτρώδων, αμμωνιακών

Τα νιτρικά (NO_3^-), τα νιτρώδη (NO_2^-) και τα αμμωνιακά (NH_4^+) ιόντα είναι δείκτες ύπαρξης οργανικού φορτίου. Κατά συνέπεια η παρουσία τους στο πόσιμο νερό είναι ανεπιθύμητη.

Η ανίχνευση των νιτρικών, νιτρώδων, αμμωνιακών στηρίζεται σε έγχρωμες αντιδράσεις, ενώ μπορεί να γίνει και ποσοτικός προσδιορισμός.

Νιτρικά

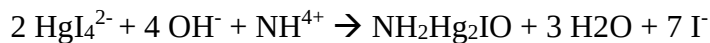
Τα νιτρικά ιόντα ανιχνεύονται συνήθως από τον οξειδωτικό τους χαρακτήρα, με την αντίδραση βρυκίνης.

Νιτρώδη

Η αντίδραση Griess-Hosvay σχηματισμού αζωχρώματος είναι πολύ ευαίσθητη και χαρακτηριστική για τα νιτρώδη άλατα.

Αμμωνιακά

Η αμμωνία αντιδρά σε ελάχιστες συγκεντρώσεις με το αντιδραστήριο Nessler (αλκαλικό διάλυμα υδραργυριοιωδιούχου καλίου, K_2HgI_4).



Το προϊόν της αντίδρασης έχει κίτρινο ή καστανό χρώμα ή πέφτει καστανό ίζημα ανάλογα με τη συγκέντρωση της αμμωνίας (NH_3 ή NH_4^+).

Προσδιορισμός υπολειπόμενου χλωρίου

Το πόσιμο νερό χλωριώνεται για να είναι μικροβιολογικά ασφαλές. Με την προσθήκη χλωρίου στο νερό, μια μικρή ποσότητα αντιδρά με συστατικά (ακαθαρσίες) του νερού και έτσι δεν παρατηρείται υπολειπόμενο χλωρίου. Αυτή η ποσότητα καλείται απαίτηση του νερού σε χλώριο, και με τέτοια ποσότητα δεν υπάρχει απολυμαντική δράση. Το επιπλέον χλώριο που προστίθεται υπάρχει ως υπολειπόμενο χλώριο, ελεύθερο διαθέσιμο και συνδεδεμένο διαθέσιμο χλώριο). Αυτό είναι σημαντικό για την απολύμανση.

Η πλέον κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολειπόμενου χλωρίου στο νερό είναι η ιωδιομετρική μέθοδος.

Το χλώριο απελευθερώνει ποσοτικά ελεύθερο ιώδιο από διάλυμα KI σε όξινο περιβάλλον. Δεδομένου ότι το χλώριο σε υδατικό διάλυμα δεν είναι σταθερό, ο προσδιορισμός του χλωρίου πρέπει να γίνεται αμέσως μετά τη δειγματοληψία. Και πρέπει να αποφεύγεται έκθεση του δείγματος νερού στον ήλιο, όπως και η ανάδευση.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προσδιορισμός θολερότητας

Η θολερότητα μετράται με θολερόμετρο.

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε μονάδες NTU (Nephelometric Turbidity Units).

Προσδιορισμός αγωγιμότητας

Η αγωγιμότητα μετράται με αγωγιμόμετρο.

Το δείγμα νερού φέρεται στους 20 °C, και μετράται η ειδική αγωγιμότητα. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε $\mu\text{S}/\text{cm}$ στους 20 °C.

Προσδιορισμός pH

Το pH μετράται με πεχάμετρο.

Το δείγμα νερού φέρεται στους 20-25 °C, και μετράται το pH. Το αποτέλεσμα εκφράζεται με ένα δεκαδικό.

Προσδιορισμός ολικής σκληρότητας

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού γίνεται με EDTA (αιθυλενο διαμινο τετραοξικό οξύ) παρουσία $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$, pH 10,0, παρουσία του δείκτη εριόχρωμα T (eriochrome black T).

Σε κωνική φιάλη, 100 mL νερού ογκομετρούνται με διάλυμα Titriplex A (τίτλου No 8419 Merck) με την προσθήκη ενός δισκίου δείκτη (8430 Merck) και 1 mL NH_4OH 25 %, όπου να μετατραπεί σε πράσινο το κόκκινο χρώμα του δείγματος.

1 mL διαλύματος Titriplex A ισοδυναμεί με 100 mg CaCO_3 /L.

Προσδιορισμός σκληρότητας ασβεστίου

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας ασβεστίου γίνεται με EDTA σε pH 12-13 {το μαγνήσιο καταβυθίζεται ως $\text{Mg}(\text{OH})_2$ } και δείκτη μουρεξείδιο.

Σε κωνική φιάλη, 50 mL νερού ογκομετρούνται με 0,01 M Titriplex III (No 8418 Merck) και δείκτη μουρεξείδιο με προσθήκη 2 mL διαλύματος 1 N NaOH. Στο ισοδύναμο σημείο το κόκκινο χρώμα του δείκτη μετατρέπεται σε ιώδες.

Η συγκέντρωση του ασβεστίου δίνεται από τον τύπο

$$\text{Ca mg/L} = 400 \times \alpha / \text{mL δείγματος}$$

Όπου α = ο αριθμός των mL του Titriplex που καταναλώθηκαν κατά την ογκομέτρηση.

Η σκληρότητα που οφείλεται στο ασβέστιο, εκφρασμένη σε CaCO_3 , υπολογίζεται από τον τύπο

$\text{CaCO}_3 \text{ mg/L} = 1000 \times \alpha / \text{mL δείγματος}$

Υπολογισμός σκληρότητας μαγνησίου

Ο υπολογισμός της σκληρότητας μαγνησίου προκύπτει από την αφαίρεση της σκληρότητας ασβεστίου από την ολική σκληρότητα.

Προσδιορισμός χλωριούχων ιόντων

Σε κωνική φιάλη των 100 mL μεταφέρονται νερού (δείγματος). Ακολουθεί προσθήκη 1 mL δείκτη (διάλυμα K_2CrO_4 5 % w/v), και ογκομέτρηση με διάλυμα AgNO_3 0,01 N. Στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης εμφανίζεται ροζ-κίτρινο χρώμα. Η διαδικασία γίνεται σε σκοτεινό μέρος καθόσον τα άλατα του αργύρου διασπώνται στο φως. Παράλληλα γίνεται ογκομέτρηση τυφλού με χρήση αποσταγμένου νερού στη θέση του δείγματος νερού.

Το αποτέλεσμα προκύπτει από την παρακάτω σχέση:

$\text{mg/L Cl}^- = (\alpha - \beta) \chi N \chi 35450$: όγκος δείγματος σε mL, όπου

α τα mL του διαλύματος νιτρικού αργύρου που καταναλώθηκαν για το δείγμα,

β τα mL του διαλύματος νιτρικού αργύρου που καταναλώθηκαν για το τυφλό,

N η κανονικότητα του διαλύματος νιτρικού αργύρου.

Για τα δείγματα που καταναλώνονται πάνω από 20 mL του διαλύματος νιτρικού αργύρου, η μέτρηση επαναλαμβάνεται με κατάλληλη αραιώση του δείγματος.

Το αποτέλεσμα μπορεί να εκφραστεί και σε συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου

$\text{mg/L NaCl} = \text{mg/L Cl}^- \times 1,65$

Προσδιορισμός θεικών ιόντων

Σε κωνική φιάλη των 250 mL μεταφέρονται 100 mL δείγματος νερού. Προστίθενται 20 mL ρυθμιστικού διαλύματος Α. Στη συνέχεια προστίθεται μια κουταλιά (μεγάλη σπάτουλας) χλωριούχου βαρίου. Ακολουθεί ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 min με σταθερή ταχύτητα. Γίνεται μεταφορά του αιωρήματος στη κυψελίδα, και μετά από 5 min ακριβώς μετράται η απορρόφηση στα 420 nm.

Η περιοχή συγκεντρώσεων των θεικών ιόντων των δειγμάτων πρέπει να είναι 10-30 mg/L. Εάν το δείγμα νερού έχει συγκέντρωση θεικών ιόντων μικρότερη από 10 mg/L επαναλαμβάνεται η μέτρηση με χρήση του ρυθμιστικού διαλύματος Β, αντί του Α. Εάν το δείγμα νερού έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 30 mg/L επαναλαμβάνεται η μέτρηση με αραιώση του δείγματος. Εάν χρειάζεται, παράλληλα γίνεται και τυφλό δείγματος όπως παραπάνω με μοναδική διαφορά τη μη χρήση του χλωριούχου βαρίου.

Ο μηδενισμός του φωτομέτρου γίνεται με αποσταγμένο νερό.

Κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη με πρότυπα διαλύματα θεικών ιόντων. Για την πρότυπη καμπύλη χρησιμοποιούνται συγκεντρώσεις θεικών ιόντων 0, 10, 20, 30 mg/L. Αυτές προκύπτουν από πρότυπο πυκνό διάλυμα SO_4^{2-} σε νερό 1000 mg/L. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg/L SO_4^{2-} .

Τυπική εξίσωση A (420 nm) = 0,0077 χ C (mg/L) - 0,0082

Εάν χρησιμοποιηθεί το ρυθμιστικό διάλυμα B, η συγκέντρωση των SO_4^{2-} σε mg/L προκύπτει από την συγκέντρωση θεικών του δείγματος νερού μείον τη συγκέντρωση θεικών ιόντων του αποσταγμένου νερού (και τα δύο προσδιορίστηκαν με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος B).

Ρυθμιστικό διάλυμα A. Σε 500 mL αποσταγμένου νερού διαλύονται 30 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,0 g KNO_3 και 20 mL CH_3COOH (glacial 99 %). Το διάλυμα αραιώνεται στο 1 L σε ογκομετρική φιάλη.

Ρυθμιστικό διάλυμα B. Σε 500 mL αποσταγμένου νερού διαλύονται 30 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,0 g KNO_3 , 0,111 γ Na_2SO_4 και 20 mL CH_3COOH (glacial 99 %). Το διάλυμα αραιώνεται στο 1 L σε ογκομετρική φιάλη.

Προσδιορισμός φθοριούχων ιόντων

Σε κωνική φιάλη φέρονται 1 mL αντιδραστηρίου και προστίθενται 7 mL νερού (δείγματος). Μετράται η απορρόφηση στα 570 nm. Παράλληλα γίνεται και μέτρηση τυφλού με χρήση αποσταγμένου νερού στη θέση του δείγματος νερού.

Σημειώνεται ότι κατά την ισχύουσα τυπική μεθοδολογία χρησιμοποιούνται 10 mL αντιδραστηρίου και προστίθενται 50 mL νερού (δείγματος).

Το διάλυμα αντιδραστηρίου παρασκευάζεται με διάλυση 958 mg SPANDS σε 500 mL αποσταγμένο νερό.

Κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg/L F^- .

Τυπική εξίσωση A (570 nm) = 0,0168 χ C (mg/L) + 0,8923

Προσδιορισμός νιτρικών ιόντων

Σε κωνική φιάλη των 100 mL μεταφέρονται 50 mL δείγματος νερού, και προστίθεται 1 mL 1N HCl. Ακολουθεί μέτρηση της απορρόφησης στα 220 nm και στα 275 nm. Παράλληλα γίνεται και τυφλός προσδιορισμός με χρήση αποσταγμένου νερού στη θέση του δείγματος νερού (μηδενισμός φωτομέτρου).

Κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg/L NO_3^- .

Τυπική εξίσωση A (220 nm) = 0,0298 χ C (mg/L) + 0,022

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων, από την απορρόφηση στα 220 nm αφαιρείται το διπλάσιο της απορρόφησης στα 275 nm. Αυτό εφαρμόζεται και στα δείγματα και στην πρότυπη καμπύλη.

Εάν η τιμή διόρθωσης είναι πάνω από το 10 % της απορρόφησης στα 220 nm δεν πρέπει να χρησιμοποιείται η μέθοδος αυτή. Εάν η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων είναι πάνω από 10 mg/L, η μέτρηση επαναλαμβάνεται με κατάλληλη αραιώση του δείγματος.

Ανίχνευση νιτρικών, νιτρωδών, αμμωνιακών ιόντων

Νιτρικών

1 mL δείγματος αναμιγνύεται προσεκτικά με 2 mL διαλύματος βρυκίνης (0,5 g σε 200 mL πυκνού H_2SO_4). Εμφάνιση κόκκινου χρώματος, που μετατρέπεται γρήγορα σε κίτρινο, δείχνει την παρουσία νιτρικών ιόντων.

Νιτρωδών

Με την προσθήκη 2 mL δείγματος, 2 σταγόνων από δύο διαλύματα σουλφανιλικού οξέος και α-ναφθυλαμίνης εμφανίζεται, με θέρμανση στους 70 °C, ζωηρό ρόδινο χρώμα παρουσία νιτρωδών ιόντων.

Αμμωνιακών

Δείγμα νερού με ίχνη αμμωνίας χρωματίζεται ρόδινο με λίγες σταγόνες αντιδραστήριου Nessler.

Προσδιορισμός υπολειπόμενου χλωρίου

Σε κωνική φιάλη προστίθενται 500 mL νερό βρύσης, 5 mL οξικό οξύ και 1 gr KI και ακολουθεί ανάδευση. Στη συνέχεια γίνεται ογκομέτρηση με 0,01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και δείκτη άμυλο (προτιμότερη η προσθήκη στην αρχή της ογκομέτρησης). Πρέπει να αποφεύγεται έκθεση του δείγματος νερού στον ήλιο, όπως και η ανάδευση.

Γίνεται και ογκομέτρηση τυφλού, με χρήση αποσταγμένου νερού στη θέση του δείγματος. Επίσης, για εκπαιδευτικούς λόγους, μπορεί να γίνει προσθήκη διαλύματος χλωρίνης (όπως 0,5 ml αραιωμένης χλωρίνης 10%).

1ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N αντιστοιχεί σε 0,3546 mg χλωρίου. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg/L.

Βιβλιογραφία

Ρούσσης Ι. α) Εξέταση τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1988, β) Εργαστηριακές ασκήσεις ελέγχου ποιότητας τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2001, γ) Χημεία Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2019.

Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.

ΦΕΚ 630 26/04/2008

ΦΕΚ 3282 19/09/2017

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition 2007, 23rd Edition 2017.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 3

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΧΥΜΩΝ ΦΡΟΥΤΩΝ ΚΑΙ ΡΟΦΗΜΑΤΩΝ

Ιωάννης Ρούσσης

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΧΥΜΟΙ ΦΡΟΥΤΩΝ

Τα φρούτα, όπως και τα λαχανικά, περιέχουν 70-90 % νερό. Οι υδατάνθρακες είναι το περίπου 75 % των στερεών συστατικών. Υπάρχουν απλά σάκχαρα, όπως γλυκόζη, φρουκτόζη, σακχαρόζη, και άλλα σε χαμηλότερα επίπεδα. Επίσης, υπάρχουν πολυσακχαρίτες, άμυλο, κυτταρίνη, πηκτινικές ύλες. Η συγκέντρωση των πρωτεϊνών σε φρούτα και λαχανικά είναι της τάξης 2-3 %. Τα λιποειδή είναι σε χαμηλά επίπεδα, 0,1-1 %. Όμως, η ελιά και το αβοκάντο περιέχουν περίπου 25 % λίπος. Υπάρχουν διάφορα λιπαρά οξέα όπως ελαικό, λινελαϊκό, παλμιτικό, στεατικό και άλλα.

Τα οργανικά οξέα διακρίνονται σε αλειφατικά, κυρίως το κιτρικό, το μηλικό και το τρυγικό στα σταφύλια, και σε αρωματικά οξέα, όπως διάφορα φαινολικά οξέα. Υπάρχουν διάφορες ενώσεις αρώματος, όπως εστέρες, αλκοόλες, αλδεΐδες και κετόνες.

Τα ανόργανα συστατικά είναι 0,1-4,5% ως τέφρα. Υπάρχουν διάφορα ένζυμα, κυρίως υδρολυτικά και οξειδωτικά ένζυμα. Από τις χρωστικές υπάρχουν χλωροφύλλες, καροτενοειδή, φαινολικές ενώσεις. Από τις βιταμίνες κυρίως βρίσκονται το β-καροτένιο (προβιταμίνη Α) και το ασκορβικό οξύ, και δευτερευόντως του συμπλέγματος Β.

Η σύσταση των φρούτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία και το βαθμό ωρίμανσης. Έτσι, σύστασή τους να λαμβάνεται ως ενδεικτική. Το pH των φρούτων είναι όξινο, κυρίως στην περιοχή 2,5-4,7.

Τα στερεά συστατικά πολλών φρούτων είναι 10-20 %. Τα κύρια συστατικά είναι ζάχαρα, πολυζαχαρίτες και οργανικά οξέα.

Οι αζωτούχες ύλες και τα λιπίδια υπάρχουν σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Στα δευτερεύοντα συστατικά περιλαμβάνονται χρωστικές, ενώσεις αρώματος, όπως και βιταμίνες και ανόργανα συστατικά.

Χυμοί φρούτων

Οι χυμοί φρούτων λαμβάνονται από τα νωπά φρούτα και χρησιμοποιούνται ευρέως στη διατροφή του ανθρώπου.

Οι χυμοί φρούτων αποτελούν βασικό τμήμα της διατροφής του ανθρώπου. Οι πιο συνήθεις είναι οι χυμοί εσπεριδοειδών, ενώ επίσης χρησιμοποιούνται και χυμοί άλλων φρούτων όπως μήλων, σταφυλιού, ανανά, τομάτας και άλλων.

Η παραγωγή των χυμών φρούτων περιλαμβάνει τα στάδια της προετοιμασίας των φρούτων, την εκχύλιση (εξαγωγή του χυμού), τον καθαρισμό του χυμού, την ομογενοποίηση και την παστερίωση ή άλλη μέθοδο συντήρησης τους.

Σκοπός της εκχύλισης είναι η εξαγωγή χυμού με λήψη των σακχάρων, των ενώσεων αρώματος, των χρωστικών, των βιταμινών, και στην περίπτωση των θολών χυμών και των πηκτινικών ενώσεων. Αντίθετα, ανεπιθύμητη είναι η λήψη των ταννινών και άλλων φαινολικών συστατικών, των αιθερίων ελαίων και της κυτταρίνης.

Μέθοδοι συντήρησης: Παστερίωση. Η θερμική κατεργασία των χυμών πρέπει να είναι ήπια για να διατηρηθεί το άρωμα και η γεύση τους. Εφαρμόζεται υψηλή παστερίωση, όπως 95-97 °C/ 8-10sec.

Κατάψυξη. Η κατάψυξη των χυμών γίνεται στους -40°C και η συντήρηση στους -10°C. Η κατάψυξη είναι η καλύτερη μέθοδος για την διατήρηση του αρώματος των περισσότερων χυμών. Όμως λόγω του κόστους τους εφαρμόζεται κυρίως μόνο για τους συμπυκνωμένους χυμούς εσπεριδοειδών.

Συντηρητικά. Από τα συντηρητικά συνήθη είναι το SO₂ και το βενζοϊκό νάτριο, όπως και τα σορβικά, οι εστέρες του παρα-υδροξυ-βενζοϊκού οξέος και άλλα. Συντήρηση σε ατμόσφαιρα CO₂ υπό πίεση: Κατ' αυτή τη μέθοδο οι χυμοί διατηρούνται στους 0-2°C υπό πίεση 2-3 atm.

Αποστειρωτική διήθηση. Η μέθοδος είναι κατάλληλη μόνο για διαυγείς χυμούς, και απαιτεί ασηπτικές συνθήκες συσκευασίας.

Πίνακας. Σύσταση χυμών μήλου, σταφυλιού και πορτοκαλιού, g/L.

	Μήλου	Σταφυλιού	Πορτοκαλιού
Ολικά ζάχαρα	72-102	120-180	7,7-40,8
Τέφρα	2,2-3,1	2,1-3,2	3,0-4,3
Ολική οξύτητα	1,4	3,6-11,7	42-83,3
Βιταμίνη C	0-0,03	0,017-0,02	0,37-0,63

Η οξύτητα εκφράζεται ως άθροισμα μηλικού και κιτρικού οξέος, και στο χυμό σταφυλιού και τρυγικού οξέος.

Άλλα προϊόντα φρούτων

-Συμπυκνωμένοι χυμοί με 60-65°Brix (περίπου 1:7).

-Ζαχαρούχος χυμός φρούτων είναι ο φυσικός χυμός στον οποίο προστέθηκε <30% ζάχαρη. Σιρόπι φρούτων είναι ο φυσικός χυμός στον οποίο προστέθηκε >30% ζάχαρη, και έχει στερεό υπόλειμμα >60%.

-Συμπυκνωμένο σιρόπι φρούτων είναι ο συμπυκνωμένος χυμός στον οποίο προστέθηκε >30% ζάχαρη.

-Οι αεριούχοι χυμοί παρασκευάζονται με διοχέτευση CO₂ σε φυσικούς χυμούς ή σιρόπια φρούτων. Συχνά οι αεριούχοι χυμοί περιέχουν μόνο ένα ποσοστό φυσικού χυμού φρούτων αραιωμένο με νερό και προσθήκη ζάχαρης και κιτρικού οξέος.

-Νέκταρ φρούτων είναι τα ρευστά προϊόντα από κατεργασμένο και ομογενοποιημένο πολτό φρούτων, στον οποίο προστέθηκε σιρόπι ζάχαρης.

Ολικά στερεά (βαθμοί Brix)

Τα ολικά διαλυμένα στερεά ή βαθμοί Brix αποτελούν το 10-20 % των χυμών. Στα στερεά συστατικά περιλαμβάνονται κυρίως οι υδατάνθρακες (σάκχαρα) με ποσοστό 70-80 %. Επίσης σε σημαντικό ποσοστό υπάρχουν οργανικά οξέα και άλατά τους όπως το κιτρικό οξύ και άλατά του. Μεταξύ των άλλων στερεών συστατικών είναι πρωτεΐνες, λίπη, ανόργανα, βιταμίνες.

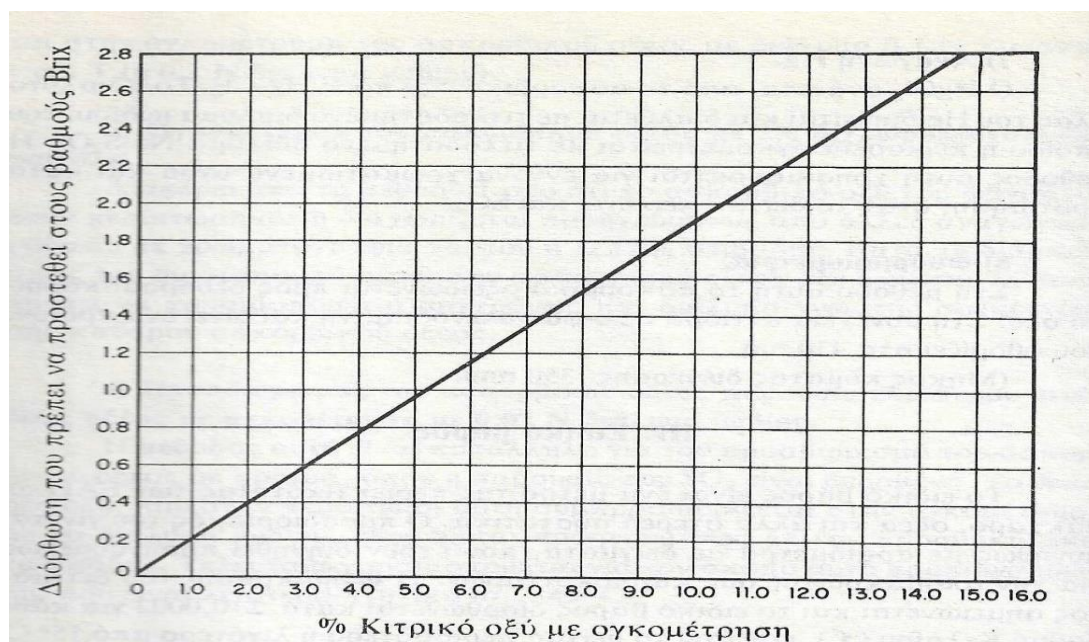
Τα σάκχαρα είναι βασικό συστατικό των χυμών, και κατά το μεγαλύτερο μέρος διαμορφώνουν τα στερεά συστατικά (Brix). Αποτελούνται από ανάγοντα και μη ανάγοντα σάκχαρα. Οι μονοσακχαρίτες και ορισμένοι δισακχαρίτες (π.χ. λακτόζη και μαλτόζη) είναι ανάγοντα σάκχαρα (περιέχουν ελεύθερη αλδευδική ή κετονική ομάδα), ενώ άλλα σάκχαρα (π.χ. καλαμοσάκχαρο) είναι μη ανάγοντα.

Με διαθλασίμετρο Brix προσδιορίζονται οι βαθμοί Brix. Επίσης, με μέτρηση του ειδικού βάρους με αραιόμετρο και από πίνακα αντιστοιχίας προκύπτουν οι βαθμοί Brix.

Οι βαθμοί Brix αποδίδουν τα ολικά διαλυμένα στερεά.

Σε χυμούς με οξύτητα μικρότερη από 1 %, το αποτέλεσμα από τους παραπάνω προσδιορισμούς δίνει το % σάκχαρο. Όμως, εάν η οξύτητα των χυμών είναι μεγαλύτερη από 1 % σε κιτρικό οξύ πρέπει από τους βαθμούς Brix να αφαιρείται το % κιτρικό οξύ για να υπολογιστεί το % σάκχαρο.

Σημειώνεται ότι όταν η οξύτητα των χυμών είναι μεγαλύτερη από 1 % σε κιτρικό οξύ οι βαθμοί Brix είναι μικρότερες σε σχέση με τους χυμούς με μικρότερη οξύτητα. Έτσι, για μεγαλύτερη ακρίβεια προστίθεται ένας αριθμός που είναι ανάλογος της οξύτητας, και προκύπτει από το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα. Συσχέτιση της οξύτητας με τον αριθμό που πρέπει να προστεθεί στους βαθμούς Brix για διόρθωσή του όταν η οξύτητα των χυμών είναι μεγαλύτερη από 1 % σε κιτρικό οξύ.

Οξύτητα

Η γεύση και το άρωμα των χυμών σχετίζονται με την σχέση ωριμότητας (στερεά συστατικά / ογκομετρούμενη οξύτητα).

Η ογκομετρούμενη οξύτητα των χυμών αποτελεί κριτήριο αλλοίωσής τους, ενώ οι διάφοροι χυμοί παρουσιάζουν διαφορετική οξύτητα. Η ογκομετρούμενη οξύτητα των χυμών είναι μέτρο των ελεύθερων οξέων, κυρίως του κιτρικού οξέος και επίσης του τρυγικού και του μηλικού οξέος.

Η οξύτητα προσδιορίζεται με ογκομέτρηση με διάλυμα NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη.

Το pH των χυμών μετράται με πεχάμετρο.

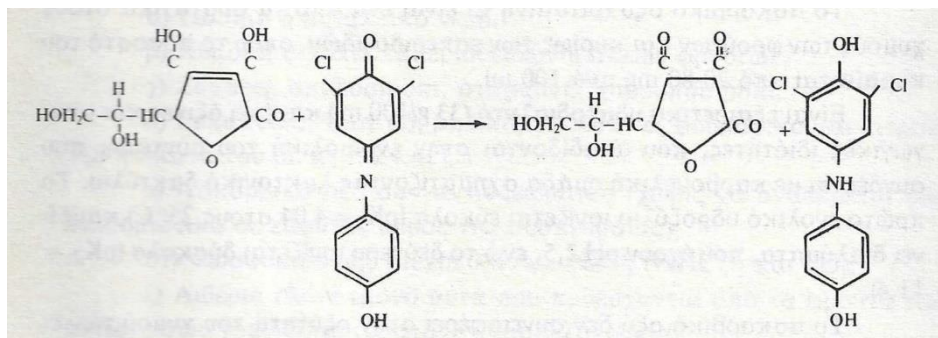
Βιταμίνη C

Το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) είναι συστατικό των χυμών με ευεργετική επίδραση στην υγεία του ανθρώπου. Οι διάφοροι χυμοί έχουν διαφορετικές περιεκτικότητες ασκορβικού οξέος, παράδειγμα οι χυμοί πορτοκαλιού και λεμονιού 20-80 mg / 100 mL.

Ο προσδιορισμός του ασκορβικού οξέος στηρίζεται στις αναγωγικές του ιδιότητες. Χρησιμοποιείται η μέθοδος 2,6-διχλωροφαινολινδοφαινόλης.

Η φαινόλη σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH έχει κυανό χρώμα και σε όξινο έχει ρόδινο χρώμα.

Γίνεται ογκομέτρηση με τιτλοδοτημένο διάλυμα 2,6-διχλωροφαινολινδοφαινόλης. Το ασκορβικό οξύ οξειδώνεται σε δευδροασκορβικό οξύ και η 2,6-διχλωροφαινολινδοφαινόλη ανάγεται προς λευκοένωσή της.



Σχήμα. Οξείδωση του ασκορβικού οξέος από την 2,6-διχλωροφαινολινδοφαινόλη.

Η μέθοδος είναι απλή και γρήγορη αλλά δεν έχει μεγάλη ακρίβεια.

Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν συμ-προσδιορίζει και το δευδροασκορβικό οξύ που συνήθως υπάρχει και έχει την ίδια βιολογική δράση. Σημειώνεται ότι με τη μέθοδο συμ-προσδιορίζεται και το SO_2 που μπορεί να έχει προστεθεί σε χυμούς σαν συντηρητικό. Με προσθήκη στο δείγμα του χυμού 2-3 mL ακετόνης (ή ακεταλδεύδη) δεσμεύεται το SO_2 , και έτσι δεν συμπροσδιορίζεται.

Θολερότητα

Τα αιωρούμενα ή σε διασπορά αδιάλυτα συστατικά των χυμών καλούνται καρποκύτταρα. Ο προσδιορισμός των καρποκυττάρων βοηθά στην ποιοτική αξιολόγηση των χυμών καθώς συν-σχετίζονται με τον τρόπο και τον βαθμό εκχύμωσης του καρπού. Τα καρποκύτταρα που λαμβάνονται ως ίζημα με φυγοκέντρηση προσδίδουν θολερότητα στους χυμούς.

Η θολερότητα είναι έκφραση της οπτικής ιδιότητας που προκαλεί διασπορά και απορρόφηση του φωτός κατά τη διέλευσή του μέσω του δείγματος, και οφείλεται στις αιωρούμενες ύλες.

ΡΟΦΗΜΑΤΑ

Ο καφές, το τσάι και το κακάο είναι πολύ χρησιμοποιούμενα παγκόσμια αλκαλοειδούχα ευφραντικά. Προσφέρουν ευχαρίστηση με τη γεύση και το άρωμά τους, και έχουν θετικές επιδράσεις στην υγεία με κατανάλωση με το μέτρο. Συστατικά τους που συμβάλλουν στη βελτίωση της υγείας είναι η καφεΐνη, η θεοβρωμίνη, η θεοφυλλίνη, το χλωρογενικό οξύ, οι κατεχίνες, η θεανίνη. Αυτό πετυχαίνεται κυρίως με την αντιοξειδωτική τους δράση και της δέσμευσης των ελεύθερων ριζών. Έτσι, υπάρχουν ενδείξεις ότι μπορεί να δρουν προστατευτικά σε καρδιαγγειακά, καρκίνους και σακχαρώδη διαβήτη. Η καφεΐνη έχει αποτελέσματα γενικά διεγερτικά, όπως στο ΚΝΣ, και επίσης η θεοβρωμίνη αλλά περίπου 10 φορές ασθενέστερη.

Επίσης, χρησιμοποιούνται διάφορα ροφήματα όπως το τσάι βουνού, το χαμομήλι, το φασκόμηλο, το δίκταμο, το τήλιο και πολλά άλλα. Τα διάφορα ροφήματα περιέχουν βιοδραστικά συστατικά και έχουν θετικές επιδράσεις στη υγεία. Πολλά βιοδραστικά συστατικά παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση-δέσμευση ελευθέρων ριζών. Επίσης, τα διάφορα ροφήματα προσφέρουν ευχαρίστηση με τη γεύση και το άρωμά τους.

Ο καφές περιέχει υδατάνθρακες, λιπίδια, πρωτεΐνη, και βιοδραστικά συστατικά με χαρακτηριστικό την καφεΐνη.

Πίνακας. Σύσταση φρυγμένου καφέ (μέτριου καβουρδίσματος), % των στερεών.

Συστατικό	Arabica	Robusta
Καφεΐνη	1,3	2,4
Λιπίδια	17,0	11,0
Πρωτεΐνη	10,0	10,0
Υδατάνθρακες	38,0	41,5
Τριγονελλίνη, νιασίνη	1,0	0,7
Αλειφατικά οξέα	2,4	2,5
Χλωρογενικά οξέα	2,7	3,1
Πτητικές ενώσεις	0,1	0,1
Ανόργανα	4,5	4,7
Μελανοιδίνες	23,0	23,0

Υγρασία 1-5 %. Οι μελανοιδίνες υπολογίστηκαν ως διαφορά.

Το φύλλο του τσαγιού είναι 20-30 % υδατοδιαλυτό και 70-80% αδιάλυτο στο νερό. Υδατοδιαλυτές ενώσεις: 0,3-0,5% βιταμίνη C, Το 1,6-3,5% καφεΐνη, Το 0,6-2,0 % θεανίνη, Το 11-17% κατεχίνες. Αδιάλυτες ενώσεις: 30-44% διαιτητικές ίνες, 24-31% πρωτεΐνες, 3,4-4,0% Λιπαρά συστατικά.

Η χημική σύσταση των φύλλων τσαγιού ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με την προέλευση, την ηλικία και το είδος επεξεργασίας. Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν το 25-35 % των στερεών των φρέσκων φύλλων τσαγιού. Οι φλαβονόλες είναι το 80 % των φαινολών, και οι άλλες προκυανιδίνες, φαινολικά οξέα, φλαβονόλες, φλαβόνες. Κατά τη ζύμωση (οξείδωση) οι φλαβονόλες οξειδώνονται ενζυμικά προς ενώσεις που προσδίνουν το χρώμα στο μαύρο τσάι. Στο πράσινο τσάι τα ένζυμα αδρανοποιούνται και δεν συμβαίνει οξείδωση των φλαβονολών.

Το πράσινο τσάι περιέχει 17,5 % και το μαύρο 14,4 % πολυφαινολών. Τα κύρια συστατικά του πράσινου τσαγιού είναι οι κατεχίνες (90 % των φαινολών), ενώ στο μαύρο τσάι το 25 %. Τα ελεύθερα αμινοξέα είναι 1-3 % των στερεών των φύλλων τσαγιού. Από αυτά, το 50 % είναι η θεανίνη (5-N-αιθυλογλουταμίνη). Το πράσινο τσάι περιέχει περισσότερη θεανίνη από το μαύρο.

Το τσάι είναι μια πλούσια πηγή πολυφαινολών (κατεχίνες και γενικά φλαβονοειδή). Έχει αναφερθεί ότι η κατανάλωση >1 φλυτζάνι τσαγιού/ημέρα συνδυάστηκε με μία 50% μείωση

στον κίνδυνο καρδιακής προσβολής. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μείωση του κινδύνου για ανάπτυξη καρκίνου.

Οι κόκκοι κακάο, που έχουν ζυμωθεί και αφυδατωθεί, έχουν την παρακάτω σύσταση, %. Υγρασία 3, λίπος 54, καφεΐνη 0,2, θεοβρωμίνη 1,2, πολυυδροξυφαινόλες 6,0, πρωτεΐνη 11,5, μονο- και ολογοζαχαρίτες 1,0, άμυλο 6,0, πεντοζάνες 1,5, κυτταρίνη 9,0, καρβοξυλικά οξέα 1,5, άλλες ενώσεις 0,5, τέφρα 2,6.

Η θεοβρωμίνη βρίσκεται σε ποσοστό 1,2 %. Έχει διεγερτική δράση, που είναι μικρότερης έντασης από της καφεΐνης στον καφέ. Η καφεΐνη στο κακάο είναι σε ποσοστό 0,2 %. Ένα φλιτζάνι κακάο περιέχει περίπου 0,1 g θεοβρωμίνη και 0,01 g καφεΐνη.

Το κακάο και η σοκολάτα είναι πλούσιες πηγές πολυφαινολικών συστατικών, όπως κερκετίνη, επικατεχίνη, προκυανιδίνη, και έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Η κατανάλωση σοκολάτας έχει σχετιστεί με τη μείωση της οξείδωσης της οξείδωσης της LDL, ενώ έχει αναφερθεί και ρόλος της στην πρόληψη του καρκίνου.

ANTIOΞEIDΩΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ-ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Ελεύθερη ρίζα είναι άτομο ή ομάδα ατόμων που φέρει ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Οι ελεύθερες ρίζες είναι εξαιρετικά ασταθείς ενώσεις με χρόνο ημιζωής μικρότερο από 10^{-3} sec.

Οι ελεύθερες ρίζες, και ειδικότερα αυτές που σχετίζονται με το οξυγόνο (δραστικές μορφές οξυγόνου, Reactive Oxygen Species, ROS), εμπλέκονται σε μια σειρά από παθολογικές καταστάσεις, όπως καρδιαγγειακές παθήσεις, παθήσεις του οφθαλμού, του αναπνευστικού συστήματος, των νεύρων, αυτοάνοσα νοσήματα, ενώ επίσης έχει αναφερθεί ότι σχετίζονται με την εξέλιξη του καρκίνου και τη γήρανση.

Γενικά, η μόλυνση του περιβάλλοντος, όπως και δίαιτα πλούσια σε λιπαρά είτε φτωχή σε αντιοξειδωτικά συντελούν στην αύξηση των επιπέδων παραγωγής των ROS. Επίσης, η υπερϊώδης ακτινοβολία και οι ιονίζουσες ακτινοβολίες.

Η φυσιολογική αντιοξειδωτική προστασία που αναπτύσσει ο οργανισμός αποτελεί έναν από τους αποτελεσματικότερους μηχανισμούς κατά των επιβλαβών αλλοιώσεων που προκαλούν οι ελεύθερες ρίζες.

Η επιτυχής λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το επίπεδο πρόσληψης φυσικών αντιοξειδωτικών μέσω της διατροφής. Πρόσληψη δηλαδή ουσιών που εύκολα 'εκκαθαρίζουν' τις δραστικές ελεύθερες ρίζες.

Αύξηση της πρόσληψης αντιοξειδωτικών με την τροφή θεωρείται ότι αυξάνει τη διάρκεια ζωής. Επίσης, ο περιορισμός των θερμίδων (με μείωση σχηματισμού ROS) οδηγεί σε αύξηση της διάρκειας ζωής.

Με περιορισμό της οξείδωσης της LDL, περιορίζουν ένα από τα κρίσιμα πρώτα στάδια της αθηροσκλήρωσης και βοηθούν στην πρόληψη καρδιαγγειακών νοσημάτων.

Οι διατροφικοί παράγοντες συνεισφέρουν περίπου στο ένα τρίτο της πρόληψης των αποτρεψίμων καρκίνων. Η φυτική διαίτα θεωρείται ότι συμβάλλει σημαντικά στην πρόληψη καρκινογένεσης.

Τα αντιοξειδωτικά αποτρέπουν τη μεταφορά ηλεκτρονίου από το μοριακό οξυγόνο σε οργανικά μόρια.

Σταθεροποιούν ελεύθερες ρίζες, και τερματίζουν τις αλυσιδωτές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, καθώς και σχηματίζουν τα ίδια ελεύθερες ρίζες. Η ρίζα του αντιοξειδωτικού σταθεροποιείται με συντονισμό. Έτσι, δεν είναι δραστική για τη συνέχιση των αλυσιδωτών αντιδράσεων της οξειδωσης.

Συχνά τα αντιοξειδωτικά δρουν ως δότες υδρογόνου, δηλαδή παγιδεύουν τις ελεύθερες ρίζες (R·) σε ανενεργά συστατικά (RH). Επίσης, μπορεί να δρουν αντιοξειδωτικά με δέσμευση μετάλλων. Ακόμη μπορεί να μετατρέπουν το μονήρες οξυγόνο (διεγερμένης κατάστασης) και το μετατρέπουν σε μοριακό οξυγόνο (βασικής κατάστασης).

Τα πιο σημαντικά αντιοξειδωτικά τροφίμων είναι η βιταμίνη E, η βιταμίνη C, β-καροτένιο, και φυτοχημικά όπως φαινολικά συστατικά και καροτενοειδή.

Η σπουδαιότητα των αντιοξειδωτικών στη διατροφή μας έχει αναγνωριστεί. Η πρόσληψή τους σε καθημερινή βάση (σε ποσότητες μερικών χιλιοστών του γραμμαρίου) μπορεί να μην είναι τόσο απαραίτητη όσο οι βιταμίνες και τα ιχνοστοιχεία, όμως συντελεί στην εύρυθμη λειτουργία του οργανισμού μας. Ωστόσο, η επίδραση των αντιοξειδωτικών ενδεχομένως έχει υπερτιμηθεί. Τελευταία υπάρχει μία αμφισβήτηση της αποτελεσματικότητάς τους. Επίσης, δεν έχουν μελετηθεί όλες οι πιθανές παρενέργειες.

Η κατανάλωση φρούτων, όπως και λαχανικών, και ροφημάτων σχετίζεται με διάφορες θετικές επιδράσεις στην υγεία, όπως με τη μείωση της συχνότητας εμφάνισης καρκίνου και καρδιαγγειακών νοσημάτων. Τούτο, που είναι κοινώς αποδεκτό, σχετίζεται με την περιεκτικότητά τους σε 'αντιοξειδωτικές' βιταμίνες (C, E και την προβιταμίνη β-καροτένιο). Τα φρούτα, τα λαχανικά, και οι χυμοί τους, όπως και διάφορα ροφήματα περιέχουν αντιοξειδωτικά όπως 'αντιοξειδωτικές' βιταμίνες και πολυφαινόλες.

Αποτίμηση αντιοξειδωτικής δράσης

Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται για την αποτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης.

Μέθοδος Folin

Η μέθοδος Folin είναι μέθοδος αποτίμησης αντιοξειδωτικής δράσης. Η μέθοδος αυτή συχνά χρησιμοποιείται για μέτρηση ολικών φαινολικών συστατικών σε διάφορα προϊόντα. Όμως, γενικά είναι μέθοδος αποτίμησης της αντιοξειδωτικής δράσης. Αρχικά η συγκεκριμένη μέθοδος σχεδιάστηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αμινοξέων τυροσίνη και θρυπτοφάνη σε πρωτεϊνούχα δείγματα. Η αρχή αυτής της μεθόδου βασίζεται στη μέτρηση της ολικής συγκέντρωσης των φαινολικών υδροξυλομάδων που βρίσκονται στο υπό ανάλυση δείγμα.

Χρησιμοποιείται το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Αυτό αποτελείται από ένα σύμπλοκο φωσφομολυβδαινικού $H_3PMo_{12}O_{40}$ (κίτρινου χρώματος) – φωσφοβολφραμικού $H_3PW_{12}O_{40}$ (άχρωμου) οξέος, στο οποίο το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο έχουν αριθμό οξείδωσης +6.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην οξείδωση των αντιοξειδωτικών σε αλκαλικό περιβάλλον με μίγμα φωσφοβολφραμικού και φωσφομολυβδαινικού οξέος. Τα οξέα ανάγονται σε μίγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}). Η ένταση του κυανού χρώματος, με μέγιστο στα 700-760 nm, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των αντιοξειδωτικών, όπως φαινολικών συστατικών.

Το εξασθενές σύμπλοκο του αντιδραστηρίου Folin έχει τις ακόλουθες δύο δομές:

$3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 13WO_3 \cdot 5MoO_3 \cdot 10H_2O$ και $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 14WO_3 \cdot 4MoO_3 \cdot 10H_2O$

Παράδειγμα αντίδρασης αντιδραστηρίου Folin με κάποιο αντιοξειδωτικό (AH):

Folin: $Mo(VI)$ (κίτρινο) + e^- (από AH) $\rightarrow$ $Mo(V)$ (μπλε)

όπου το οξειδωτικό αντιδραστήριο είναι το σύμπλοκο $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 13WO_3 \cdot 5MoO_3 \cdot 10H_2O$.

Το σχηματιζόμενο χρωμοφόρο περιέχει τα δύο μέταλλα (μολυβδαίνιο και βολφράμιο) με ελαττωμένο σθένος και μετράται η απορρόφησή του στα 750 nm.

Δηλαδή παρουσία αντιοξειδωτικών πραγματοποιείται μια οξειδοαναγωγική αντίδραση κατά την οποία το αντιοξειδωτικό δρα σαν δότης ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να οξειδώνεται, και το σύμπλοκο Folin δρα σαν δέκτης ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να ανάγεται.

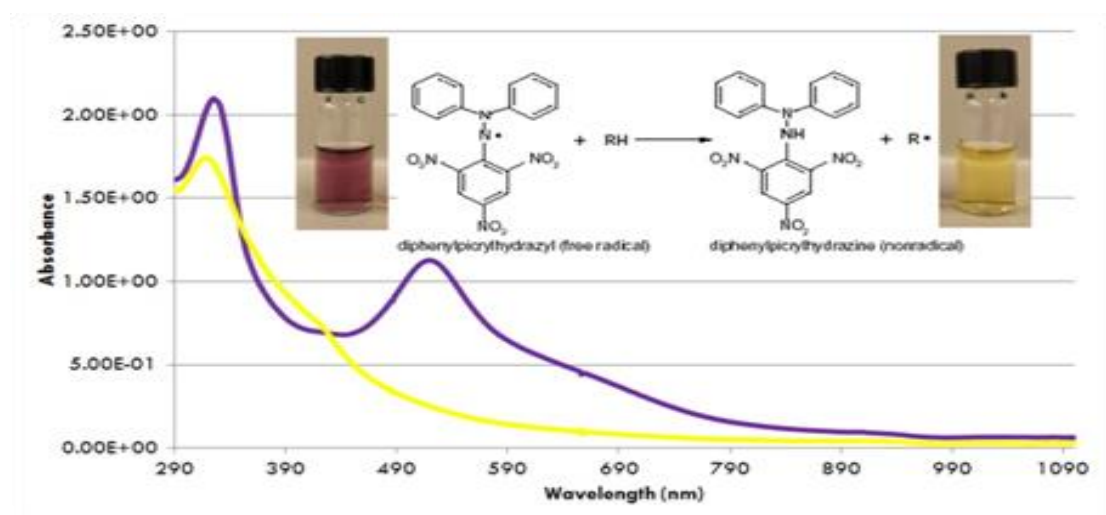
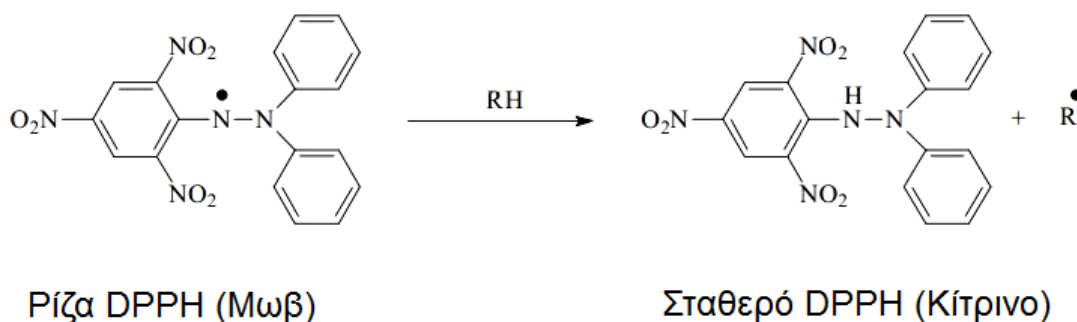
Οι μετρήσεις της απορρόφησης πρέπει να γίνονται σε σταθερό χρόνο για όλα τα δείγματα καθώς και το παραγόμενο χρώμα εξελίσσεται με το χρόνο.

Η μέθοδος Folin – Ciocalteu είναι μία απλή, ευαίσθητη και ακριβής μέθοδος προσδιορισμού ολικών φαινολικών συστατικών. Το μειονέκτημά της έγκειται στο γεγονός ότι δεν προσδιορίζει μόνο τα φαινολικά συστατικά αλλά και πρωτεΐνες, που περιέχουν στο μόριό τους φαινολική υδροξυλομάδα. Επίσης, σάκχαρα, νουκλεϊκά οξέα, αρωματικές αμίνες. Ακόμη ενώσεις όπως η βενζαλδεΰδη, το αμινοβενζοϊκό οξύ και η γλυκίνη αντιδρούν με το αντιδραστήριο. Την ίδια αντίδραση δίνουν αντιοξειδωτικά όπως φαινολικά, και άλλα συστατικά όπως ανάγοντα σάκχαρα και νουκλεϊκά οξέα.

Μέθοδος DPPH

Το DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζίδιο) είναι μία σταθερή ρίζα που χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για την αποτίμηση δέσμευσης ελευθέρων ριζών/αντιοξειδωτικής ικανότητας. Είναι μία από τις λίγες σταθερές και εμπορικά διαθέσιμες οργανικές ρίζες αζώτου ($\lambda_{max}=515$ nm). Το DPPH ανάγεται προς υδραζίνη όταν αντιδρά με δότες υδρογόνου, όπως αντιοξειδωτικά, και αποχρωματίζεται (από πορφυρό χρώμα σε υποκίτρινο). Μετράται η μείωση του χρώματος με μέτρηση της απορρόφησης στα 515 nm. Δηλαδή η μέθοδος DPPH βασίζεται στην αναστολή της δράσης της ελεύθερης ρίζας DPPH· (μωβ χρώμα) με προσθήκης σε αυτήν ενός ηλεκτρονίου (ή μιας ρίζας $H\cdot$) από κάποιο αντιοξειδωτικό. Έτσι, σχηματίζεται το ηλεκτρονιακά ουδέτερο μόριο DPPH (κίτρινο χρώμα).

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε αρχικά για να διαπιστωθεί η ύπαρξη ουσιών που δρουν ως δότες ατόμων υδρογόνου στα φυσικά προϊόντα, ενώ αργότερα εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας τόσο των μεμονωμένων φαινολικών συστατικών και των τροφίμων όσο και των σχετικών βιολογικών δειγμάτων.



Σχήμα.

Η δομή της ρίζας DPPH και η αναγμένη μορφή της.

Ο χρόνος της μεθόδου μπορεί να κυμανθεί από 5–20 λεπτά έως και ~6 ώρες.

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών στα διάφορα δείγματα ποικίλει, γεγονός που διαφοροποιεί τόσο το τελικό ποσοστό δέσμευσης της ρίζας DPPH όσο και την ταχύτητα δέσμευσής της από αυτά, σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως ο δείκτης IC₅₀ (Inhibition Concentration) ή EC₅₀ (Efficient Concentration) ως μέτρο σύγκρισης των δειγμάτων και ο οποίος εκφράζει την συγκέντρωση του δείγματος που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση του διαλύματος DPPH κατά 50%. Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή EC₅₀, τόσο υψηλότερη είναι η αντιοξειδωτική ικανότητα.

Η μέθοδος είναι απλή και σχετικά φτηνή. Όμως, υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων είναι δύσκολη όταν το φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων υπερκαλύπτει την απορρόφηση του DPPH στα 515 nm, όπως μπορεί να συμβαίνει με καροτενοειδή.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΧΥΜΟΙ ΦΡΟΥΤΩΝ

Ειδικό βάρος / στερεά συστατικά, σάκχαρα

Το δείγμα διηθείται για την απομάκρυνση καρποκυττάρων και γίνεται μέτρηση του ειδικού βάρους με αραιόμετρο. Σε ογκομετρικό κύλινδρο των 50 mL μεταφέρεται ποσότητα δείγματος και βυθίζεται το αραιόμετρο (πρέπει να αιωρείται και η επιφάνεια του δείγματος να είναι μέσα στην κλίμακα του αραιομέτρου). Μετράται και η θερμοκρασία του δείγματος με θερμόμετρο.

Γίνεται διόρθωση του ειδικού βάρους με βάση τη θερμοκρασία προσδιορισμού. Ο συντελεστής διόρθωσης είναι $\pm 0,0002$ για κάθε βαθμό Κελσίου ($^{\circ}\text{C}$) πάνω ή κάτω από τους 20°C (ή τους 15°C). Από το ειδικό βάρος και από πίνακες αντιστοιχίας υπολογίζεται το σάκχαρο ή οι βαθμοί Brix.

Πίνακας. Αντιστοιχία βαθμών Brix-ειδικού βάρους διαλυμάτων σακχαρόζης.

Βαθμοί Brix	Ειδικό βάρος 20°/20°C
10,0	1,03998
10,2	1,04081
10,4	1,04164
10,6	1,04247
10,8	1,04330
11,0	1,04413
11,2	1,04497
11,4	1,04580
11,6	1,04664
11,8	1,04747
12,0	1,04831
12,2	1,04915
12,4	1,04999
12,6	1,05084
12,8	1,05168
13,0	1,05252
13,2	1,05337
13,4	1,05422
13,6	1,05506
13,8	1,05591
14,0	1,05677
14,2	1,05762
14,4	1,05847
14,6	1,05933
14,8	1,06018
15,0	1,06104

Πίνακας. Διόρθωση βαθμού Brix στους 20°C για σακχαροδιαλύματα (% w/w σακχαρόζης) όταν η μέτρηση γίνεται σε άλλη θερμοκρασία.

Brix °C	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Αφαιρώ από την μετρούμενη τιμή									
10	.50	.54	.58	.61	.64	.66	.68	.70	.72
11	.46	.49	.53	.55	.58	.60	.62	.64	.65
12	.42	.45	.48	.50	.52	.54	.56	.57	.58
13	.37	.40	.42	.44	.46	.48	.49	.50	.51
14	.33	.35	.37	.39	.40	.41	.42	.43	.44
15	.27	.29	.31	.33	.34	.34	.35	.36	.37
16	.22	.24	.25	.27	.27	.28	.28	.29	.30
17	.17	.18	.19	.20	.21	.21	.21	.22	.22
18	.12	.13	.13	.14	.14	.14	.14	.15	.15
19	.06	.06	.06	.10	.07	.07	.07	.08	.08
Προσθέτω στη μετρούμενη τιμή									
21	.06	.07	.07	.07	.07	.08	.08	.08	.08
22	.13	.13	.14	.14	.15	.15	.15	.15	.15
23	.19	.20	.21	.22	.22	.23	.23	.23	.23
24	.26	.27	.28	.29	.30	.30	.31	.31	.31
25	.33	.35	.35	.37	.38	.38	.39	.40	.40
26	.40	.42	.43	.44	.45	.46	.48	.48	.48
27	.48	.50	.52	.53	.54	.55	.55	.56	.56
28	.56	.57	.60	.61	.62	.63	.63	.64	.64
29	.64	.66	.68	.69	.71	.72	.72	.73	.73
30	.72	.74	.77	.78	.79	.80	.80	.81	.81

Οξύτητα

Για τον προσδιορισμό, σε κωνική φιάλη των 100 mL φέρονται 10 mL χυμού με σιφόνιο των 10 m, και θερμαίνονται μέχρι βρασμού. Προστίθενται 50 mL αποσταγμένου (ή απιονισμένου) νερού ελεύθερου CO₂. Ακολουθεί ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH και δείκτη φαινοolphθαλείνη (εμφάνιση ρόδινου χρώματος).

1 mL 0,1 N NaOH αντιστοιχεί με 6,4 mg άνυδρου κιτρικού οξέος.

Το pH των χυμών μετράται με πεχάμετρο. Για τη μέτρηση, το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου βυθίζεται στο δείγμα, αφού αυτό έχει θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ασκορβικό οξύ

Μέθοδος 2,6-διχλωροφαινολινδοφαινόλης

α) Παρασκευή του διαλύματος 2,6-διχλωροφαινολινδοφαινόλης

0,1 g 2,6-διχλωροφαινολινδοφαινόλης διαλύεται με τη βοήθεια 100 mL περίπου αποσταγμένου νερού σε κωνική φιάλη, με ζωνρή ανακίνηση. Η διαλυτοποίηση της χρωστικής επιταχύνεται με ήπια θέρμανση (σε υδατόλουτρο). Μετά την ψύξη του το περιεχόμενο της κωνικής διηθείται σε

ογκομετρική φιάλη των 250 mL και ο ηθμός ξεπλένεται με αποσταγμένο νερό, ώσπου να συμπληρωθεί ο όγκος της φιάλης.

Το διάλυμα της χρωστικής είναι ευαίσθητο και φυλάγεται στο ψυγείο. Αν είναι δυνατό να είναι πρόσφατο για κάθε προσδιορισμό. Προηγείται κάθε φορά η τιτλοδότησή του.

β) Τιτλοδότηση του διαλύματος 2,6-διχλωροφαινολινδοφαινόλης

Σε κωνική φιάλη των 100 mL φέρονται 10 mL του διαλύματος της χρωστικής, και προστίθενται 5 mL διαλύματος KI 50 % και 10 mL 1 N HCl. Μετά από παραμονή 2 min το διάλυμα ογκομετρείται με 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και δείκτη άμυλο, μέχρι να εξαφανιστεί το κυανό του χρώμα.

1 mL διαλύματος ινδοφαινόλης αντιστοιχεί με 0,0088 χ α mg ασκορβικού οξέος, όπου α = ο αριθμός των mL του 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκαν για την τιτλοδότηση.

Η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος της ινδοφαινόλης πρέπει να είναι τέτοια, ώστε ο όγκος που ξοδεύεται από την προχοίδα κατά την ογκομέτρηση του δείγματος να δίνει μικρό σφάλμα. Για αυτό χρησιμοποιείται προχοίδα μεγάλης ακρίβειας, όπου είναι δυνατή η ανάγνωση του εκατοστού του mL. Η ογκομέτρηση για τους όγκους που ξοδεύονται έχει ακρίβεια περίπου 3 %.

γ) Ογκομέτρηση ασκορβικού οξέος

Σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL φέρονται 10 mL δείγματος με σιφόνιο, και ο όγκος συμπληρώνεται με διάλυμα οξαλικού οξέος 0,4 %. Γίνεται καλή ανάμιξη με ανάδευση και ακολουθεί διήθηση. 10 mL του διηθήματος μεταφέρονται με σιφόνιο των 10 mL σε κωνική φιάλη των X mL. Προστίθενται 15 mL διαλύματος οξαλικού οξέος 0,4 %, και ακολουθεί ογκομέτρηση με το τιτλοδοτημένο διάλυμα της ινδοφαινόλης. Εμφανίζεται ένα ελαφρά ρόδινο χρώμα, που εξαφανίζεται μετά από 1-2 λεπτά. Η ογκομέτρηση πρέπει να γίνεται αμέσως μετά την προσθήκη του οξαλικού οξέος και να μη διαρκεί περισσότερο από 2 λεπτά. Το οξαλικό οξύ προστίθεται για τη σταθεροποίηση του ασκορβικού οξέος.

Σημειώνεται ο αριθμός των mL του διαλύματος της ινδοφαινόλης που καταναλώθηκε, και υπολογίζεται η συγκέντρωση του ασκορβικού οξέος σε mg ανά mL αρχικού δείγματος.

Θολερότητα

Η μέτρηση της θολερότητας με τη νεφελομετρική μέθοδο βασίζεται στη σύγκριση της έντασης της διασκορπιζόμενης ακτινοβολίας διασποράς από πρότυπο αιώρημα αναφοράς. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται λάμπα βολφραμίου και ως πρότυπο διάλυμα αναφορά συνήθως πολυμερές φορμαζίνης.

Για τη μέτρηση, το δείγμα φέρεται στην κυψελίδα του νεφελόμετρου και μετράται η θολερότητα.

ΧΥΜΟΙ / ΡΟΦΗΜΑΤΑ

Αντιοξειδωτική δράση – ολικά φαινολικά

Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Σε δοκιμαστικό σωλήνα φέρονται 0,2 mL χυμού (αραιωμένου) ή ροφήματος και 1,5 mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu (αραιωμένου 10 φορές). Μετά από παραμονή για 5 min, προστίθενται 1,5 mL διαλύματος Na_2CO_3 60 g/L. Ακολουθεί ανάμιξη και παραμονή για 60 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετράται η απορρόφηση στα 750 nm. Κατασκευάζεται πρότυπη με γαλλικό οξύ.

Τυπική εξίσωση, $A=0,0058 C-0,0008$, όπου A η απορρόφηση και C η συγκέντρωση σε mg/L.

Ικανότητα δέσμευσης της ρίζας DPPH

Σε δοκιμαστικό σωλήνα φέρονται 2,4 mL διαλύματος DPPH (6×10^{-5} mmol/L σε μεθανόλη) και προστίθενται 0,1 mL χυμού ή ροφήματος είτε αραιώσεων τους (τυπική αραιώση χυμός: νερό 1:3). Μετράται η απορρόφηση στα 515 nm σε κυψελίδες 1 cm για 20 min (0-20 min). Ως τυφλό μετράται η απορρόφηση του διαλύματος DPPH όπου στη θέση του δείγματος προστίθενται 0,1 mL αποσταγμένου (ή απιονισμένου) νερού, πάλι για 0-20 min. Το όργανο μηδενίζεται με νερό.

Κατασκευάζεται διάγραμμα με τις απορροφήσεις δείγματος και τυφλού. Υπολογίζεται η % δέσμευση της ρίζας σε δύο χρόνους. Σε αρχικό χρόνο που αποτιμάται η αρχική ταχύτητα δέσμευσης της ρίζας, και σε μεταγενέστερο χρόνο που αποτιμάται η ολική δέσμευση της ρίζας.

Η % αναστολή υπολογίζεται από τη σχέση $(A_0 - A_t : A_0) \times 100$, όπου A_0 η απορρόφηση τυφλού σε χρόνο 0, και A_t η απορρόφηση του δείγματος σε χρόνο t.

Βιβλιογραφία

Κουτίνας Α., Πεφάνης Σ. Τεχνολογία τροφίμων και Ποτών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003.

Καραουλάνης Γ. Τεχνολογία Επεξεργασίας Οπωροκηπευτικών. Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 2007.

Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.

Ρούσσης Ι. α) Εξέταση τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1988, β) Εργαστηριακές ασκήσεις ελέγχου ποιότητας τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2001, γ) Χημεία Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2019.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 4

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Ιωάννης Ρούσσης

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρθένα ελαιόλαδα είναι τα έλαια που λαμβάνονται από το φρούτο (τους καρπούς) του δένδρου της ελιάς (*Olea europaea* L.) αποκλειστικά με μηχανικά ή άλλα φυσικά μέσα υπό συνθήκες, ειδικά θερμικές, που δεν οδηγούν σε τροποποιήσεις στο έλαιο (αλλοίωση), και τα οποία δεν έχουν υποστεί άλλη κατεργασία, εκτός από πλύσιμο με νερό, μετάγγιση, φυγοκέντρωση και διήθηση.

Το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο είναι ανώτερης ποιότητας, και το παρθένο ελαιόλαδο καλής ποιότητας. Το μειονεκτικό παρθένο ελαιόλαδο (λαμπάντε) υφίσταται επεξεργασίες εξευγενισμού (ραφινάρισμα) και λαμβάνεται το εξευγενισμένο (ραφιναρισμένο). Με ανάμιξη εξευγενισμένου ελαιολάδου και παρθένου ελαιολάδου (εκτός λαμπάντε) λαμβάνονται το ελαιόλαδο. Από την ελαιοπυρήνα, που είναι υπο-προϊόν της ελαιουργίας, με επεξεργασία (εκχύλιση) λαμβάνεται το ακατέργαστο πυρηνέλαιο, το οποίο υποβάλλεται σε εξευγενισμό. Με ανάμιξη εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένου ελαιολάδου (σε μικρό ποσοστό) λαμβάνεται το πυρηνέλαιο.

Σύσταση ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο, όπως όλες οι λιπαρές ύλες, είναι κυρίως μίγμα τριγλυκεριδίων (εστέρες της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα). Εκτός από τα τριγλυκερίδια περιέχει μικρές ποσότητες και από άλλα συστατικά: ελεύθερα λιπαρά οξέα (προϊόντα υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων), φωσφατίδια (ή φωσφολιπίδια), στερόλες, αλειφατικές αλκοόλες, φαινόλες, τοκοφερόλες, χρωστικές, πτητικές οργανικές ενώσεις, διάφορες ρητινοειδείς και ζελατινοειδείς ενώσεις, και άλλες.

Τα συστατικά του ελαιολάδου διακρίνονται σε σαπωνοποιήσιμα (98,0-99,5 %) - τριγλυκερίδια, φωσφολιπίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα και άλλα- και τα ασαπωνοποιήτα (0,5-2,0 %) - υδρογονάνθρακες, αλειφατικές αλκοόλες, στερόλες, φαινόλες και άλλα.

Τα σημαντικότερα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου είναι ακόρεστα. Κύριο είναι το μονοακόρεστο ελαιικό οξύ (18:1), και δεύτερο το λινελαϊκό οξύ (18:2). Από τα κορεσμένα σε μεγαλύτερη αναλογία απαντά το παλμιτικό οξύ (16:0), και ακολουθεί το στεατικό οξύ (18:0). Τα κύρια τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι αυτά στα οποία απαντά το ελαϊκό οξύ, καθώς αποτελούν το 70-80 % του βάρους του ελαίου. Το παρθένο ελαιόλαδο είναι φτωχό σε φωσφολιπίδια (40-35 mg/kg). Το ελαιόλαδο περιέχει σε μικρές ποσότητες μη γλυκεριδικά συστατικά.

Το κλάσμα των ασαπωνοποιήτων συστατικών του παρθένου ελαιολάδου, που παίζουν σημαντικό διατροφικό ρόλο, είναι % : Σκουαλένιο και άλλοι υδρογονάνθρακες 30-50, Στερόλες 15, Τριτερπενοειδείς αλκοόλες 10, Καροτενοειδή, τοκοφερόλες και άλλα συστατικά 25-45. Η σύσταση των διαφόρων τάξεων ασαπωνοποιήτων συστατικών, όπως των στερολών

και των τριτερπενοειδών αλκοολών, χρησιμεύει για την εξακρίβωση της αυθεντικότητας του ελαιολάδου.

Στο ελαιόλαδο απαντούν διάφορα καροτενοειδή, στα οποία αποδίδεται η κίτρινη απόχρωσή του. Κύριο είναι η λουτεΐνη (ξανθοφύλλη), και άλλα είναι τα α-, β- (κυρίως) και γ-καροτένιο. Επίσης, απαντούν και άλλες χρωστικές, όπως η χλωροφύλλη α και β. Η χλωροφύλλη α έχει κυανοπράσινο χρώμα και η χλωροφύλλη β κιτρινοπράσινο. Αυτές δίνουν το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα στο ελαιόλαδο. Όμως, με το φως αποικοδομούνται εύκολα σε φαιοφυτίνες, και έτσι υποβαθμίζεται το ελαιόλαδο.

Στο ελαιόλαδο απαντά η βιταμίνη Ε, όπως και η προβιταμίνη Α (β-καροτένιο). Στο ελαιόλαδο απαντούν οι α-, β, γ-, και δ-τοκοφερόλη. Κύρια είναι η α- (85,5 %), και ακολουθούν η β- μαζί με τη γ- (9,9 %) και η δ- (1,6 %).

Στο ελαιόλαδο επικρατέστερες φυτοστερόλες είναι η β-σιτοστερόλη που είναι η κύρια, η στιγμαστερόλη και η καμπεστερόλη.

Επίσης, απαντώνται 4α -μεθυλοστερόλες, τριτερπενικές διαλκοόλες (ερυθροδιόλη και ουβαόλη) και 4,4-διμεθυλοστερόλες (τριτερπενικές αλκοόλες) (α- και β-αμυρίνη).

Στο ελαιόλαδο έχει βρεθεί και ένα τριτερπενικό οξύ (της σειράς της α-αμυρίνης), το ελεανολικό οξύ, το οποίο έχει συσχετιστεί με την οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου.

Η υδροξυτυροσόλη και η τυροσόλη είναι φαινόλες που απαντούν στο ελαιόλαδο σε ελεύθερη ή δεσμευμένη μορφή. Η υδροξυτυροσόλη παρουσιάζει σημαντική αντιοξειδωτική δράση. Επίσης, στο ελαιόλαδο η ελαιοκανθάλη και η ελαιασίνη, ενώ έχουν ανιχνευτεί το καφεϊκό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ και άλλα.

Η υψηλή οξειδωτική σταθερότητα των παρθένων ελαιολάδων σε σύγκριση με άλλα έλαια οφείλεται στην υψηλότερη συγκέντρωση ελαϊκού οξέος και τη χαμηλή περιεκτικότητα των τριγλυκεριδίων σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, καθώς και στα επίπεδα των φαινολικών ενώσεων με αντιοξειδωτική δράση.

Εκτός από τα έλαια που λαμβάνονται με ψυχρή πίεση, τα περισσότερα άλλα δεν είναι κατάλληλα για άμεση κατανάλωση. Ανάλογα με την πρώτη ύλη και τη διαδικασία εξαγωγής του ελαίου, αυτό μπορεί να περιέχει πολικά λιπίδια, ιδιαίτερα φωσφολιπίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα, ορισμένες ενώσεις με αρνητική επίδραση στο flavour, κόμμεα, χρωστικές (χλωροφύλλη, καροτενοειδή και προϊόντα αποικοδόμησής τους), θειούχες ενώσεις (όπως θειογλυκοζίτες), φαινολικές ενώσεις, ίχνη μεταλλικών ιόντων, ξένες χημικές ενώσεις (όπως φυτοφάρμακα), και προϊόντα οξείδωσης. Έτσι, εφαρμόζεται ο εξευγενισμός (ραφινάρισμα) για απομάκρυνση όλων των ανεπιθύμητων συστατικών και των ξένων ενώσεων. Το ραφινάρισμα συνίσταται από απομάκρυνση λεκιθίνης, αποκομμίωση, εξουδετέρωση (απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων), αποχρωματισμό, απόσμηση.

Το ελαιόλαδο διατηρείται με προστασία από το φως, τις υψηλές θερμοκρασίες και το οξυγόνο, όπως και από μέταλλα (καταλύτες). Ο χρόνος διατήρησής του είναι μεγαλύτερος από τρεις μήνες συνήθως μέχρι 18 μήνες.

Διάφορα συστατικά του παρθένου ελαιολάδου έχουν σημαντικές θετικές επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου. Μεταξύ αυτών σημαντικά είναι τα μονοακόρεστα, κυρίως το ελαϊκό οξύ, και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Επίσης, βιταμίνη Ε (α-τοκοφερόλη), καροτενοειδή και φαινολικές ενώσεις. Μεταξύ των βιοφαινολών κύρια είναι η υδροξυτυροσώλη, και άλλες σημαντικές είναι η τυροσώλη, η ελαιοκνθάλη, η ελαιασίνη, και παράγωγά τους. Το ελαιόλαδο έχει σημαντική αντιοξειδωτική δράση, αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινική δράση.

Το 2011 η EFSA (Ανεξάρτητη Ευρωπαϊκή Επιτροπή για την Ασφάλεια των Τροφίμων) γνωμοδότησε ισχυρισμό υγείας για το ελαιόλαδο, αναφέροντας ότι οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου συμβάλλουν στην προστασία των λιπιδίων του αίματος από την οξείδωση. Συγκεκριμένα συστήνει ότι η ημερήσια κατανάλωση 20 g ελαιόλαδου που περιέχει 5 mg υδροξυτυροσώλης ή/και παραγώγων της, μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό. Ο ισχυρισμός υγείας μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για ελαιόλαδο το οποίο περιέχει τουλάχιστον 5 mg υδροξυτυροσώλης και τα παραγώγων της ανά 20g γραμμάρια ελαιολάδου. Με τον ισχυρισμό θα πρέπει να παρέχεται στον καταναλωτή η πληροφορία ότι η θετική επίδραση στην υγεία προκύπτει με ημερήσια πρόσληψη 20g ελαιολάδου.

Κατάταξη ελαιολάδου σε κατηγορίες

Τα βρώσιμα ελαιόλαδα κατατάσσονται σε κατηγορίες, το έξτρα παρθένο, το παρθένο ελαιόλαδο, το ελαιόλαδο. Η κατάταξη γίνεται με βάση φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται φυσικοχημικά χαρακτηριστικά όπως και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά όλων των κατηγοριών ελαιολάδου όπως και χαρακτηριστικά του πυρηνέλαιου.

Πίνακας. Χαρακτηριστικά ελαιολάδου και πυρηνελαίου.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	≤0,80	≤2,0	≤3,3	>3,3	≤0,30	≤1,00	-	≤0,30	≤1,00
B	≤20,0	≤20,0	≤20,0	-	≤5,0	≤15,0	-	≤5,0	≤15,0
Γ	≤0,22	≤0,25	≤0,30	-	≤1,25	≤1,15	-	≤2,00	≤1,70
Δ	≤0,01	≤0,01	≤0,01	-	≤0,16	≤0,15	-	≤0,20	≤0,18
E*	≤2,50	≤2,60							
ΣΤ					Αποδεκτό	Καλό		Αποδεκτό	Καλό
Z	Me=0,0	Me>0,0 Me≤3,5	Me>3,5 Me≤6,0	Me>6.0					
H	Me>0.0								
Θ					Ανοιχτό κίτρινο	Ανοιχτό κίτρινο προς πράσινο		Ανοιχτό κίτρινο Προς Καφετί κίτρινο	Ανοιχτό κίτρινο προς πράσινο
I					Διαυγές	Διαυγές		Διαυγές	Διαυγές

1. Έξτρα παρθένο ελαιόλαδο, 2. Παρθένο ελαιόλαδο, 3. Κοινό παρθένο ελαιόλαδο, 4. Μειονεκτικό παρθένο ελαιόλαδο (Lampante), 5. Εξευγενισμένο ελαιόλαδο, 6. Ελαιόλαδο, αποτελούμενο από εξευγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα, 7. Ακατέργαστο πυρηνέλαιο, 8. Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο, 9. Πυρηνέλαιο. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση η κατηγορία Κοινό παρθένο ελαιόλαδο έχει καταργηθεί.

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά: Α. Ελεύθερη/ογκομετρούμενη οξύτητα, % m/m ως ελαιικό οξύ, Β. Αριθμός υπεροξειδίων, meq οξυγόνου ανά kg ελαίου, Γ. K270, Δ. ΔΚ, Ε. K232.

Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά: ΣΤ. Οσμή και γεύση, Ζ. Διάμεση τιμή (Me) ελαττώματος, Η. Διάμεση τιμή (Me) φρουτώδους, Θ. Χρώμα, Ι. Παρατήρηση στους 20 °C για 24 ώρες.

* Ο προσδιορισμός χρησιμοποιείται δυνητικά μόνο από εμπορικούς εταίρους.

** Ή όταν η διάμεση τιμή του ελαττώματος είναι μικρότερη ή ίση με 3,5 και η διάμεση τιμή φρουτώδους είναι ίση με 0,0.

Τα βασικά φυσικοχημικά κριτήρια ποιότητας με τα οποία κατατάσσονται τα ελαιόλαδα σε κατηγορίες αφορούν την οξύτητα, την οξείδωση και την απορρόφηση στο υπεριώδες. Για τα παρθένα ελαιόλαδα στα κριτήρια ποιότητας συμπεριλαμβάνεται και η οργανοληπτική αξιολόγηση. Συγκεκριμένα, η ένταση του φρουτώδους και η ύπαρξη ελαττώματος. Τα κριτήρια αυτά, που έχουν υιοθετηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, είναι προτάσεις του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (International Olive Council).

Οξύτητα του ελαιολάδου είναι η περιεκτικότητά του σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Για τον προσδιορισμό της οξύτητας το δείγμα ελαιολάδου διαλύεται σε μίγμα διαλυτών και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα ογκομετρούνται με διάλυμα ΚΟΗ ή ΝαΟΗ. Στον καρπό της ελιάς με δράση λιπάσης προκύπτουν ελεύθερα λιπαρά οξέα.

Προϊόντα της πρωτογενούς οξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων είναι τα υδρουπεροξειδία. Ο αριθμός υπεροξειδίων (Α.Υ.) είναι μέτρο των υδρουπεροξειδίων. Ο Α.Υ. αντανakλά στις ενώσεις του ελαίου, ως meq ενεργού οξυγόνου ανά Kg, που οξειδώνουν το ιωδιούχο κάλιο. Για τον προσδιορισμό του Α.Υ. διάλυμα δείγματος ελαιολάδου σε οξικό οξύ και χλωροφόρμιο κατεργάζεται με διάλυμα ιωδιούχου καλίου. Το ιώδιο που απελευθερώνεται ογκομετρείται με διάλυμα θειοθειικού νατρίου γνωστής κανονικότητας.

Με διάσπαση των υδρουπεροξειδίων προκύπτουν ενώσεις, προϊόντα δευτερογενούς οξείδωσης, που προσδίνουν ανεπιθύμητο flavour. Η οξείδωση είναι ενζυμική είτε χημική. Ενζυμική οξείδωση συμβαίνει με δράση λιποξειδάσης του ελαιοκάρπου, που με απομακρύνεται με το πλύσιμο. Στο ελαιόλαδο συμβαίνει χημική οξείδωση του ελαιοκάρπου.

Με τη φασματοσκοπική εξέταση στο υπεριώδες μπορεί να προκύψουν πληροφορίες για την ποιότητα των ελαίων, για την κατάσταση διατήρησής τους, και για αλλαγές που προκύπτουν από τεχνολογικές διεργασίες.

Η απορρόφηση στα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται στη μεθοδολογία που εφαρμόζεται οφείλεται στην παρουσία συζυγών διενίων και τριενίων που προκύπτουν από οξειδωτικές διεργασίες και/ή από διεργασίες ραφιναρίσματος.

Οι απορροφήσεις αυτές εκφράζονται ως ειδικές απορροφήσεις Ε 1% (η απορρόφηση διαλύματος 1 % (m/V) του ελαίου σε ειδικό διαλύτη, σε κυψελίδα 10 mm). Η ειδική απορρόφηση συμβατικά εκφράζεται ως K, και επίσης αναφέρεται και ως συντελεστής ειδικής απορρόφησης.

Όταν χρησιμοποιείται ο διαλύτης ισοοκτάνιο προσδιορίζονται οι συντελεστές ειδικής απορρόφησης στα 232 nm και 268 nm, και όταν χρησιμοποιείται ο διαλύτης κυκλοεξάνιο στα 232 nm και 270 nm. Υπολογίζονται χρησιμοποιώντας διάλυμα ελαίου 1 % (w/v) σε κυψελίδα 1 cm. Οι τιμές απορρόφησης γενικά πρέπει να είναι 0,1-0,8 ή στην περιοχή γραμμικότητας του φωτομέτρου.

Μετά τη μέτρηση στα 268 nm ή στα 270 nm ($\lambda_{\max}$), μετράται η απορρόφηση στα $\lambda_{\max}+4$, και $\lambda_{\max}-4$. Ακολουθώντας, υπολογίζονται οι συντελεστές ειδικής απορρόφησης στα τρία μήκη κύματος (βλέπε πειραματικό μέρος).

Για τα παρθένα ελαιόλαδα κριτήριο ποιότητας είναι η ποιοτική και ποσοτική έκφραση οσφραντικών και γευστικών χαρακτηριστικών τους. Η οργανοληπτική αξιολόγηση για την ταξινόμηση των παρθένων ελαιολάδων (εξαιρετικό παρθένο, παρθένο, λαμπάντε) γίνεται από ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών με βάση την ένταση του επικρατέστερου ελαττώματος και την ένταση του φρουτώδους.

Τα θετικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου είναι το φρουτώδες, το πικρό και το πικάντικο. Σε ένα καλό ελαιόλαδο συνυπάρχουν τα τρία αυτά χαρακτηριστικά. Το φρουτώδες είναι απαραίτητο για κατηγοριοποίηση σε έξτρα παρθένο ελαιόλαδο ή παρθένο ελαιόλαδο. Γίνεται αντιληπτό ως συνδυασμός οσφραντικών και γευστικών αισθήσεων. Το πικρό οφείλεται σε φαινορικά συστατικά, κυρίως την ελευρωπαίνη. Σε φαινόλες, όπως κυρίως στην ελαιοκανθάλη, αποδίδεται το πικάντικο.

Ως οργανοληπτικό ελάττωμα αναφέρεται μία κακή οσμή ή γεύση που μπορεί να υπάρχουν στο ελαιόλαδο. Ελαιόλαδο που παρουσιάζει οποιοδήποτε οργανοληπτικό ελάττωμα δεν χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικό παρθένο. Εάν το ελάττωμα δεν είναι σοβαρό θα χαρακτηριστεί ως παρθένο, ενώ εάν είναι σοβαρό ως λαμπάντε, που υφίσταται ραφινάρισμα.

Αρνητικά χαρακτηριστικά (ελαττώματα) είναι το ατροχάδο, το μουχλιασμένο, η μούργα, το κρασώδες, το μεταλλικό, το ταγγό, και άλλα.

Το χρώμα του ελαιολάδου δεν αποτελεί από μόνο του ένδειξη καλής ή κακής ποιότητας. Το χρώμα ενός ποιοτικού ελαιολάδου μπορεί να είναι σκούρο μέχρι ζωηρό πράσινο, και απαλό χρυσαφί μέχρι λαδί. Γενικά άγουρες ελιές λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων χλωροφύλλης παράγουν ελαιόλαδο φωτεινού πράσινου χρώματος, ενώ πιο ώριμες ελιές, που έχουν χαμηλότερα επίπεδα χλωροφύλλης, δίνουν ελαιόλαδο χρυσοκίτρινου χρώματος. Ξεθωριασμένο χρώμα ελαιολάδου αποτελεί ένδειξη προσθήκης εξευγενισμένου ελαίου. Ελαιόλαδο με έντονο κίτρινο χρώμα ή χρώμα σε αποχρώσεις του χαλκού μάλλον βρίσκεται σε προχωρημένο στάδιο οξείδωσης.

Οξείδωση ελαιολάδου

Αυτοοξείδωση των λιπών και των ελαίων είναι η αντίδρασή τους με το οξυγόνο. Στις αντιδράσεις μετέχουν τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, ελεύθερα και εστεροποιημένα.

Γενικά, είναι αποδεκτό ότι λαμβάνει χώρα με μηχανισμό ελεύθερων ριζών. Εξελίσσεται σε τρία στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό.

Πρωτογενή προϊόντα της αυτοοξείδωσης είναι τα υδρο-υπεροξειδία.

Τα υδρουπεροξειδία είναι ασταθείς ενώσεις που διασπώνται εύκολα. Κατά τη διάσπασή τους προκύπτει ένα πλήθος πτητικών οργανικών ενώσεων (δευτερογενή προϊόντα) με μικρότερο αριθμό ατόμων άνθρακα. Οι ενώσεις αυτές είναι υπεύθυνες για τη δυσάρεστη οσμή και γεύση που χαρακτηρίζει τις οξειδωμένες λιπαρές ύλες. Πρόκειται κυρίως

για αλδεύδες και κετόνες. Χαρακτηριστικές είναι διάφορες κορεσμένες αλδεύδες, όπως η πεντανάλη, η εξανάλη, η οκτανάλη, η εννεανάλη.

Μέθοδοι αποτίμησης της οξείδωσης ελαίων

Απορρόφηση στο υπεριώδες

Με μέτρηση απορρόφησης στο υπεριώδες μπορεί να γίνει εκτίμηση του βαθμού οξείδωσης ελαίων.

Κατά την αυτοοξείδωση από τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα παράγονται, υδρο-υπεροξειδία και άλλες ενώσεις με συζυγιακούς διπλούς δεσμούς. Κατά το σχηματισμό υδρο-υπεροξειδίων από ακόρεστα λιπαρά οξέα παράγονται συζυγή διένια. Με το σχηματισμό συζυγών διενίων προκύπτει μέγιστο απορρόφησης στα 230-235 nm. Η αποτίμηση αυτών γίνεται με μέτρηση της απορρόφησης στα 234 nm. Τα συζυγή τριένια απορροφούν στα 268-270 nm.

Ο προσδιορισμός των συζυγών διενίων με την απορρόφηση στα 234 nm σχετίζεται με το περιεχόμενο σε υδρο-υπεροξειδία, δηλαδή πρωτογενή προϊόντα της οξείδωσης των λιπαρών. Είναι ευαίσθητη μέθοδος για παρακολούθηση των αρχικών σταδίων της οξείδωσης των λιπαρών κατά τη διάρκεια των οποίων τα υπεροξειδία δεν αποικοδομούνται ή αποικοδομούνται λίγο.

Η απορρόφηση στα 270 nm είναι δείκτης δευτερογενούς οξείδωσης. Είναι γνωστό ότι σε προχωρημένο στάδιο οξείδωσης, τα υδρο-υπεροξειδία αποικοδομούνται σε δευτερογενή και πολυμερή προϊόντα τα οποία απορροφούν στα 270 nm. Η απορρόφηση αυτή οφείλεται σε συζυγή τριένια, ενώ η απορρόφησή τους στα 234 nm είναι μικρή. Έτσι, η απορρόφηση στα 270 nm αντανakλά και αποτιμά κυρίως τα δευτερογενή προϊόντα όπως αλδεύδες και κετόνες.

Αριθμός υπεροξειδίων

Είναι μία από τις πιο παλιές και πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεθόδους για μέτρηση της έκτασης της οξείδωσης στις λιπαρές ύλες. Αποτιμά την πρωτογενή οξείδωση. Το δείγμα διαλύεται σε μίγμα χλωροφορμίου – οξικού οξέος και προστίθεται ιωδιούχο κάλιο σαν αναγωγικό μέσο. Τα υπεροξειδία, που είναι τα πρώτα προϊόντα αυτοοξείδωσης αντιδρούν με ιωδιούχο κάλιο. Το ιώδιο που παράγεται, ογκομετρείται μεθειοθειϊκό νάτριο, παρουσία δείκτη αμύλου.

Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφράζεται ως meq ιωδίου / kg λιπαρής ύλης.



Αριθμός ανισιδίνης

Ο αριθμός ανισιδίνης προσδιορίζει τις υψηλού μοριακού βάρους κορεσμένες και ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις (μη πτητικές καρβονυλικές ενώσεις). Μετράται η απορρόφηση στα 350 nm, ενός διαλύματος λιπαρής ύλης σε ισοοκτάνιο, παρουσία αντιδραστηρίου ανισιδίνης σε οξικό οξύ. Ο αριθμός ανισιδίνης αποτιμά τη δευτερογενή οξείδωση.

Δοκιμήθειοβαρβιτουρικού οξέος

Η δοκιμήθειοβαρβιτουρικού οξέος αποτιμά το τάγγισμα σε τρόφιμα όπως και τα προϊόντα οξείδωσης σε βιολογικά συστήματα. Βασίζεται στο ροζ χρώμα που απορροφά στα 532 nm, το οποίο παράγεται από την αντίδραση τουθειοβαρβιτουρικού οξέος και των προϊόντων οξείδωσης των πολυακόρεστων λιπιδίων (δευτερογενής οξείδωση).

Αντιοξειδωτικά – Δέσμευση ελευθέρων ριζών

Οι ελεύθερες ρίζες, και ειδικότερα αυτές που σχετίζονται με το οξυγόνο, φαίνεται να εμπλέκονται σε μια σειρά από παθολογικές καταστάσεις, όπως καρδιαγγειακές παθήσεις, παθήσεις του οφθαλμού, του αναπνευστικού συστήματος, των νεύρων, αυτοάνοσα νοσήματα, καρκίνους, και τη γήρανση. Η φυσιολογική αντιοξειδωτική προστασία που αναπτύσσει ο οργανισμός αποτελεί έναν από τους αποτελεσματικότερους μηχανισμούς κατά των επιβλαβών αλλοιώσεων που προκαλούν οι ελεύθερες ρίζες (κυρίως δραστικές μορφές οξυγόνου). Και η επιτυχής λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το επίπεδο πρόσληψης φυσικών αντιοξειδωτικών μέσω της διατροφής.

Διάφορα συστατικά του παρθένου ελαιολάδου έχουν σημαντικές θετικές επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου. Μεταξύ αυτών σημαντικά είναι τα μονοακόρεστα, κυρίως το ελαϊκό οξύ, και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Επίσης, βιταμίνη Ε (α-τοκοφερόλη), καροτενοειδή και φαινολικές ενώσεις. Μεταξύ των βιοφαινολών κύρια είναι η υδροξυτυροσόλη, και άλλες σημαντικές είναι η τυροσόλη, η ελαιοκνθάλη, η ελαιασίνη, και παράγωγά τους. Το ελαιόλαδο έχει σημαντική αντιοξειδωτική δράση, αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινική δράση.

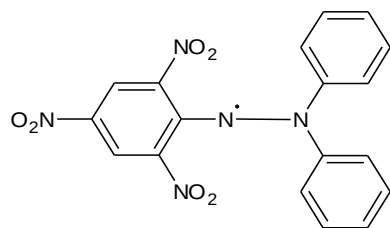
Το 2011 η EFSA (Ανεξάρτητη Ευρωπαϊκή Επιτροπή για την Ασφάλεια των Τροφίμων) γνωμοδότησε ισχυρισμό υγείας για το ελαιόλαδο, αναφέροντας ότι οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου συμβάλλουν στην προστασία των λιπιδίων του αίματος από την οξείδωση. Συγκεκριμένα συστήνει ότι η ημερήσια κατανάλωση 20 g ελαιολάδου που περιέχει 5 mg υδροξυτυροσόλης ή/και παραγώγων της, μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό. Ο ισχυρισμός υγείας μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για ελαιόλαδο το οποίο περιέχει τουλάχιστον 5 mg υδροξυτυροσόλης και τα παραγώγων της ανά 20g γραμμάρια ελαιολάδου. Με τον ισχυρισμό θα πρέπει να παρέχεται στον καταναλωτή η πληροφορία ότι η θετική επίδραση στην υγεία προκύπτει με ημερήσια πρόσληψη 20g ελαιολάδου.

Αποτίμηση αντιοξειδωτικής δράσης- δέσμευσης ελευθέρων ριζών

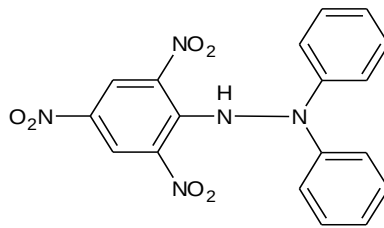
Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται για την αποτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης.

Μέθοδος DPPH

Το DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζίδιο) είναι μία σταθερή ρίζα που χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για την αποτίμηση δέσμευσης ελευθέρων ριζών/αντιοξειδωτικής ικανότητας. Είναι μία από τις λίγες σταθερές και εμπορικά διαθέσιμες οργανικές ρίζες αζώτου ($\lambda_{\max}=515 \text{ nm}$). Το DPPH ανάγεται προς υδραζίνη όταν αντιδρά με δότες υδρογόνου, όπως αντιοξειδωτικά, και αποχρωματίζεται (από πορφυρό χρώμα σε υποκίτρινο). Μετράται η μείωση του χρώματος με μέτρηση της απορρόφησης στα 515 nm.



(I)



(II)

Σχήμα. Η δομή της ρίζας DPPH (I) και η ανηγμένη μορφή της (II).

Ο χρόνος της μεθόδου μπορεί να κυμανθεί από 5–20 λεπτά έως και ~6 ώρες. Η συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών στα διάφορα δείγματα ποικίλει. Συνεπώς, υπάρχουν διαφοροποιήσεις τόσο όσον αφορά την ταχύτητα δέσμευσης της ρίζας όσο και την τελική συνολική δέσμευσή της. Έτσι, για υπολογισμό της αντιοξειδωτικής δράσης συχνά χρησιμοποιείται ο δείκτης IC_{50} (Inhibition Concentration) ή EC_{50} (Efficient Concentration), που εκφράζει τη συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού που απαιτείται για μείωση της ρίζας DPPH στο 50%. Η τιμή EC_{50} είναι αντίστροφα ανάλογη με την αντιοξειδωτική δράση.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προσδιορισμός οξύτητας

Σε κωνική φιάλη των 250 mL ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα ελαίου, ανάλογα με την οξύτητά του. Συχνά ζυγίζονται περίπου 5 g (με ακρίβεια) και διαλύονται σε εξουδετερωμένο μίγμα ίσων όγκων διαιθυλαιθέρα και 95 % (v/v) αιθανόλης. Ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα 0,1 N KOH ή NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη, μέχρι να εμφανιστεί ρόδινο χρώμα που διατηρείται για τουλάχιστον 30 sec. Χρησιμοποιείται αιθανολικό διάλυμα της βάσης. Πάντως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί υδατικό διάλυμα βάσης, αρκεί να μην παρατηρηθεί διαχωρισμός φάσεων. Στην περίπτωση αυτή, εάν κατά την ογκομέτρηση παρατηρηθεί θόλωμα προστίθεται επαρκής ποσότητα εξουδετερωμένου μίγματος διαιθυλαιθέρα και αιθανόλης.

Η οξύτητα, ως % ελαιικό οξύ, προκύπτει από τη σχέση

$$V \times c \times (M/1000) \times (100/m) = (V \times c \times M) / (10 \times m), \text{ όπου}$$

V = ο όγκος σε mL του διαλύματος KOH,

c = η ακριβής συγκέντρωση (moles/L) του διαλύματος KOH,

M = 282 g/mol, το MB σε g/mole του ελαιικού οξέος,

m = το βάρος του δείγματος σε g.

Το αποτέλεσμα εκφράζεται με δύο δεκαδικά για τιμές από 0 μέχρι και 1, και με ένα δεκαδικό για τιμές από 1 μέχρι και 100.

Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

Η διαδικασία προσδιορισμού επιτελείται στο φως της ημέρας ή τεχνητό φως. Σε κωνική φιάλη με εσφυρισμένο πώμα ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα ελαιολάδου (ανάλογα με τον αναμενόμενο Α.Υ.) όπως 1-2 g (με ακρίβεια). Το ελαιόλαδο διαλύεται με προσθήκη 10 mL χλωροφορμίου και ανάδευση. Ακολουθεί προσθήκη 15 mL οξικού οξέος. Εναλλακτικά προστίθενται 25 mL μίγματος οξικού οξέος-χλωροφορμίου 3:2 (v/v). Στη συνέχεια, προστίθεται 1 mL κορεσμένου διαλύματος KI. Τοποθετείται το πώμα άμεσα, η φιάλη ανακινείται για 1 min, και αφήνεται σε σκοτεινό μέρος (για να μη διασπαστεί το KI από το φως) σε θερμοκρασία 15-25 °C για ακριβώς 5 min. Ακολουθώς, προστίθενται περίπου 75 mL αποσταγμένου νερού. Το ιώδιο που απελευθερώθηκε ογκομετρείται με διάλυμα 0,01 N Na₂S₂O₃ (είτε 0,002 N) και δείκτη άμυλο (συμβαίνει αποχρωματισμός). Πραγματοποιείται και τυφλός προσδιορισμός με την ίδια διαδικασία χωρίς προσθήκη δείγματος ελαιολάδου.

Ο αριθμός υπεροξειδίων (Α.Υ.) εκφράζεται σε meq ενεργού οξυγόνου ανά Kg, και υπολογίζεται από τη σχέση

$$A.Y. = (V \times T \times 1000) / m, \text{ όπου}$$

V = ο αριθμός των mL του διαλύματος θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε μείον τα mL που καταναλώθηκαν στο τυφλό,

T = η ακριβής συγκέντρωση του θειοθειικού νατρίου σε mol/L,

m = το βάρος του δείγματος ελαιολάδου σε g.

Το αποτέλεσμα εκφράζεται με ένα δεκαδικό.

Μέτρηση της απορρόφησης στο υπεριώδες

Σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL ζυγίζονται 0,25 gr (με ακρίβεια 1 mg) ελαιολάδου και συμπληρώνεται με ισοοκτάνιο μέχρι την χαραγή. Για τη μέτρηση της απορρόφησης στα 268 nm 0,25 g (μέχρι 0,30 g) είναι επαρκή, ενώ για τη μέτρηση της απορρόφησης στα 232 nm συνήθως απαιτούνται 0,05 g δείγματος.

Το διάλυμα πρέπει να είναι διαυγές, και εάν δεν είναι διηθείται αμέσως. Για τον μηδενισμό του οργάνου χρησιμοποιείται ισοοκτάνιο. Μετράται η απορρόφηση στα 232 nm, και στα 268 nm. Χρησιμοποιείται κυψελίδα χαλαζία πάχους 10 mm (1cm). Οι απορροφήσεις πρέπει να είναι στην περιοχή 0,1-0,8. Αν οι τιμές δεν είναι σε αυτή την περιοχή χρησιμοποιούνται πιο πυκνά ή πιο αραιά διαλύματα του δείγματος.

Μετά τη μέτρηση στα 268 nm ($\lambda_{\max}$), μετράται η απορρόφηση στα $\lambda_{\max}+4$, και $\lambda_{\max}-4$, δηλαδή στα 272 nm και στα 264 nm. Ακολουθώς, υπολογίζονται οι συντελεστές ειδικής απορρόφησης στα τρία μήκη κύματος από τη σχέση

$K\lambda = E\lambda / (c \cdot s)$, όπου $K\lambda$ = ο συντελεστής ειδικής απορρόφησης σε μήκος κύματος λ . $E\lambda$ = η απορρόφηση που μετρήθηκε στο μήκος κύματος λ , c = η συγκέντρωση του διαλύματος σε g/100 mL, s = η διαδρομή (πάχος) της κυψελίδας σε cm. Το αποτέλεσμα εκφράζεται με δύο δεκαδικά ψηφία.

Η διακύμανση (διασπορά, μεταβλητότητα) του συντελεστή ειδικής απορρόφησης ΔK δίνεται από τη σχέση

$$\Delta K = K_m - \{(K_{m-4} + K_{m+4})/2\}$$

όπου K_m είναι ο συντελεστής ειδικής απορρόφησης στα 268 nm. Το αποτέλεσμα εκφράζεται με δύο δεκαδικά ψηφία.

Αποτίμηση οξείδωσης ελαιολάδου

Σε δοκιμαστικό σωλήνα φέρονται 10/5 mL ισοοκτανίου και 10/5 μ L δείγματος. Ακολουθεί ανάδευση στο vortex και μέτρηση της απορρόφησης στα 234 nm και 270 nm, με κυψελίδα χαλαζία 1 cm. Ισοοκτάνιο χρησιμοποιείται ως τυφλό.

Στο εργαστήριο θα γίνει αποτίμηση του βαθμού οξείδωσης ελαίου πριν και μετά από θερμική κατεργασία στους περίπου 170 °C για περίπου 1,5 h, με διατήρησή τους σε θερμοστατημένο πυριαντήριο.

Δέσμευση της ελεύθερης ρίζας DPPH

Χρησιμοποιείται διάλυμα DPPH σε οξικό αιθυλεστέρα συγκέντρωσης 70-80 μM.

Αναμιγνύονται 2 mL διαλύματος DPPH σε οξικό αιθυλεστέρα με 0,5 mL δείγματος ελαίου είτε αραιώσεών του σε οξικό αιθυλεστέρα. Συχνά χρησιμοποιείται αραιώση 1/4. Σε δοκιμαστικό σωλήνα μεταφέρονται 0,5 mL δείγματος ελαίου και 1,5 mL οξικού αιθυλεστέρα.

Μετράται η απορρόφηση στα 515 nm για 20 min, με γυάλινη κυψελίδα 1 cm. Το φωτόμετρο μηδενίζεται με οξικό αιθυλεστέρα. Η προσθήκη του διαλύματος DPPH (2 mL) και στη συνέχεια του διαλύματος του ελαίου (0,5 mL) γίνεται κατευθείαν στην κυψελίδα που βρίσκεται στο φωτόμετρο καθώς η αντίδραση αρχίζει αμέσως. Για το τυφλό προστίθενται 0,5 mL οξικού αιθυλεστέρα στη θέση του διαλύματος του δείγματος.

Κατασκευάζεται διάγραμμα με τις απορροφήσεις δείγματος και τυφλού. Υπολογίζεται η % δέσμευση της ρίζας σε δύο χρόνους. Σε αρχικό χρόνο που αποτιμάται η αρχική ταχύτητα δέσμευσης της ρίζας, και σε μεταγενέστερο χρόνο που αποτιμάται η ολική δέσμευση της ρίζας.

Η % αναστολή υπολογίζεται από τη σχέση $(A_0 - A_t : A_0) \times 100$, όπου A_0 η απορρόφηση τυφλού σε χρόνο 0, και A_t η απορρόφηση του δείγματος σε χρόνο t.

Βιβλιογραφία

Κυριτσάκης Α.Κ. Ελαιόλαδο. Θεσσαλονίκη, 2007.

Ρούσσης Ι. α) Εξέταση τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1988, β) Εργαστηριακές ασκήσεις ελέγχου ποιότητας τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2001, γ) Χημεία Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2019.

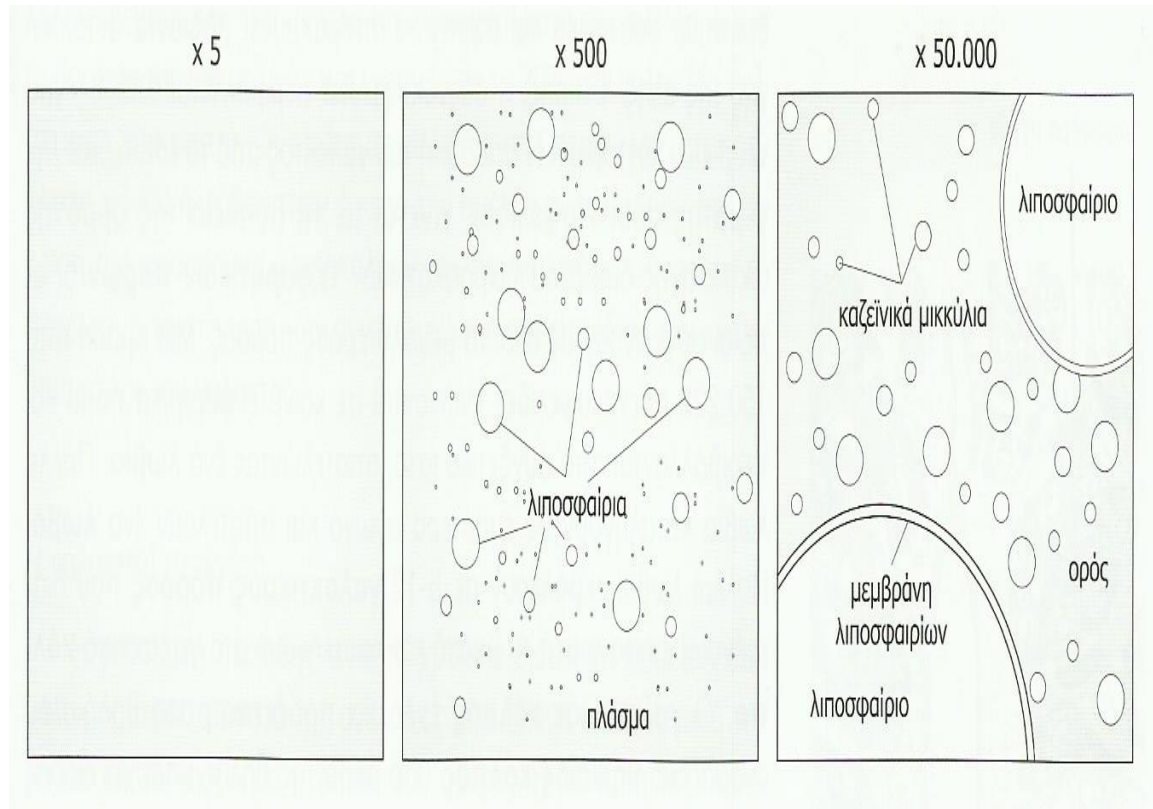
Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.

International Olive Council. a) Trade standard applying to olive oils and olive pomace oils. 2019, b) Determination of free fatty acids, cold method. 2017, c) Determination of peroxide value. 2017, d) Spectrophotometric investigation in the ultraviolet, 2019.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 5

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

Ιωάννης Ρούσσης



Εικόνες γάλακτος σε μεγεθύνσεις x 5, x 500, x 50.000.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γάλα είναι η φυσιολογική έκκριση του μαστού των θηλαστικών που προορίζεται για κατανάλωση ως πόσιμο γάλα ή ως προϊόντα γάλακτος.

Τα γαλακτοκομικά προϊόντα προκύπτουν από οποιαδήποτε επεξεργασία του γάλακτος, και μπορεί να περιέχουν πρόσθετα τρόφιμα ή άλλα συστατικά.

Το γάλα είναι η πιο πλήρης απλή φυσική τροφή. Προορίζεται από τη φύση ως μοναδική τροφή των νεογνών στα πρώτα στάδια της ζωής τους. Το γάλα των πρώτων ημερών μετά τον τοκετό ονομάζεται πρωτόγαλα και διαφέρει από το κανονικό γάλα στη σύσταση και στις ιδιότητές του.

Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί το γάλα άλλων θηλαστικών. Τα πρώτα ζώα που εξημέρωσε για το γάλα τους ήταν μάλλον τα πρόβατα και οι κατσίκες, πριν από 8.000-10.000 χρόνια.

Σήμερα χρησιμοποιείται κυρίως το αγελαδινό γάλα και δευτερευόντως το πρόβειο και το γίδινο γάλα.

Συστατικά γάλακτος

Τα κύρια συστατικά του γάλακτος είναι νερό, λίπος, καζεΐνες, πρωτεΐνες του ορού, λακτόζη, άλατα, βιταμίνες και ένζυμα.

Το γάλα μπορεί να θεωρηθεί ως ψευδοδιάλυμα.

Το λίπος του γάλακτος βρίσκεται με τη μορφή λιποσφαιρίων. Έτσι, το γάλα μπορεί να θεωρηθεί ως γαλάκτωμα λίπους σε νερό.

Οι καζεΐνες που είναι οι κύριες πρωτεΐνες του γάλακτος βρίσκονται με τη μορφή μικυλλίων. Τα καζεϊνικά μικύλλια βρίσκονται σε κολλοειδή διασπορά.

Οι καζεΐνες είναι αδιάλυτες σε pH 4,6, ενώ οι πρωτεΐνες του ορού διαλυτές. Οι πρωτεΐνες του ορού είναι κυρίως σφαιρικές πρωτεΐνες και βρίσκονται στο γάλα ως μονομερή ή ολιγομερή.

Η λακτόζη είναι ανάγων διζαχαρίτης. Το γάλα περιέχει περίπου 4,7 % λακτόζη.

Στο γάλα βρίσκονται επίσης άλατα, βιταμίνες και διάφορες άλλες ενώσεις μικρού ΜΒ, Πολλά από αυτά τα συστατικά, όπως και η λακτόζη, κατανέμονται στην υδατική φάση του γάλακτος.

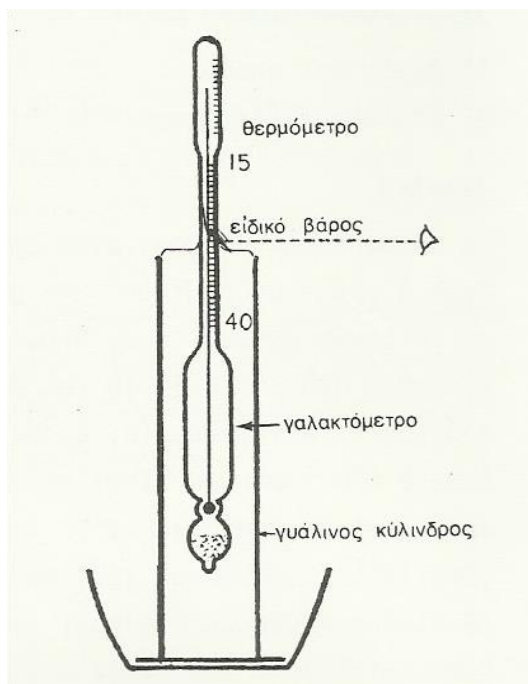
ΑΡΧΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ

Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος προσδιορίζεται με αραιόμετρα.

Η λειτουργία τους στηρίζεται στην αρχή του Αρχιμήδη: κάθε σώμα που βυθίζεται σε ρευστό δέχεται δύναμη, την άνωση. Αυτή είναι ίση με το βάρος του ρευστού που εκτοπίζεται από το σώμα.

A (Άνωση) = Βάρος εκτοπιζόμενου ρευστού = ρ (πυκνότητα ρευστού) χ g (επιτάχυνση της βαρύτητας) χ V (όγκος βυθισμένου σώματος) = ε.β. (ειδικό βάρος) χ V (όγκος βυθισμένου σώματος).



Σχήμα. Προσδιορισμός ειδικού βάρους γάλακτος με αραιόμετρο.

Το ειδικό βάρος επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Γίνεται διόρθωση με τη θερμοκρασία, με αναγωγή στους 15 °C. Η περιοχή μετρήσεων σωστό είναι να είναι στους 10-20 °C.

Για κάθε βαθμό κελσίου χρησιμοποιείται ο συντελεστής 0,0002. Το ειδικό βάρος είναι αντίστροφα ανάλογο με τη θερμοκρασία. Δηλαδή με μείωση της θερμοκρασίας συμβαίνει αύξηση του ειδικού βάρους, και με αύξηση μείωση του ειδικού βάρους.

Παράδειγμα εάν στους 20 °C το ε.β. είναι 1,031 στους 15 °C είναι $1,031 + (20-15) 0,0002 = 1,032$. Εάν στους 10 °C το ε.β. είναι 1,031 στους 15 °C είναι $1,031 - (20-15) 0,0002 = 1,030$.

Πίνακας. Ειδικό βάρος γάλακτος.

Γάλα	Μέσος όρος	Κατώτατο όριο (ΚΤΠ)
Αγελαδινό	1,030-1,032 ή 1,027-1,035	1,028
Γίδινο	1,032-1,035	1,032
πρόβειο	1,036-1,037	1,035

Με το ειδικό βάρος και το λίπος μπορεί να υπολογιστεί το στερεό υπόλειμμα και το στερεό υπόλειμμα άνευ λίπους (ΣΥΑΛ), και έτσι πιθανή νοθεία του γάλακτος.

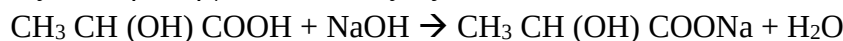
Οξύτητα

Η οξύτητα του γάλακτος οφείλεται κυρίως σε όξινα φωσφορικά άλατα, πρωτεΐνες και στο γαλακτικό οξύ.

Προσδιορίζεται με ογκομέτρηση με καυστικό νάτριο και δείκτη φαινολοφθαλείνη.

Χρησιμοποιούνται 25 mL γάλακτος και 0,25 N NaOH.

Εξουδετέρωση γαλακτικού οξέος



Δηλαδή 90 (MB) g γαλακτικού οξέος εξουδετερώνονται από 40 (MB) g NaOH. Έτσι, 1000 mL 1N NaOH εξουδετερώνουν 90 g γαλακτικού οξέος. Είτε 1 mL 1N NaOH εξουδετερώνουν 0,090 g (90 mg) γαλακτικού οξέος. Δηλαδή 1 mL 0,1 N NaOH αντιστοιχεί 9 mg γαλακτικού οξέος.

Η οξύτητα εκφράζεται σε % w/w ή w/v σε γαλακτικό οξύ.

Επίσης, σε βαθμούς Soxhlet-Henckel και Dornic.

1 °SH = mL N/4 (0,25 N) N NaOH για 100 mL γάλακτος, = 0,0225 % σε γαλακτικό οξύ.

1 °D = mL N/9 (0,11 N) NaOH για 100 mL γάλακτος, = 0,01 % σε γαλακτικό οξύ.

Πίνακας. Φυσιολογικές τιμές οξύτητας γάλακτος.

Γάλα	Οξύτητα, % γαλακτικό οξύ
Αγελαδινό	0,14-0,16
Πρόβειο	0,22-0,25
Γίδινο	0,14-0,23

Εάν αγελαδινό γάλα έχει οξύτητα μικρότερη από 0,14 % σε γαλακτικό οξύ είναι αμφίβολης κανονικότητας (ύποπτο για μαστίτιδα, προσθήκη νερού είτε σόδας). Εάν αγελαδινό γάλα έχει οξύτητα μεγαλύτερη από 0,18 % σε γαλακτικό οξύ θεωρείται ότι έχει συμβεί σε κάποιο βαθμό ζύμωση. Σε 0,3 % η γεύση του γάλακτος είναι ξινή, σε 0,6 % το γάλα πήζει. Το pH του αγελαδινού γάλακτος είναι 6,6-6,75, ενώ του πρόβειου και του γίδινου γάλακτος 6,5-6,8.

Πρωτεΐνη

Ο προσδιορισμός των πρωτεϊνών γίνεται με ακρίβεια με τη μέθοδο προσδιορισμού ολικού αζώτου κατά Kjeldahl.

Απλή και γρήγορη, αλλά όχι μεγάλης ακρίβειας, μέθοδος προσδιορισμού πρωτεϊνών είναι η μέθοδος φορμόλης.

Προσδιορισμός πρωτεϊνών με τη μέθοδο της φορμόλης

Η μέθοδος βασίζεται στο ότι με προσθήκη ουδέτερης φορμαλδεύδης σε ουδέτερα διαλύματα αμινοξέων, αυτά αποκτούν όξινες ιδιότητες. Η φορμαλδεύδη δεσμεύει την αμινοομάδα και σχηματίζονται μεθυλοενώσεις που έχουν όξινο χαρακτήρα, δηλαδή δεσμεύονται οι

αμινοομάδες και οι ελεύθερες καρβοξυλομάδες προσδίδουν όξινο χαρακτήρα. Από ένα μόριο α-αμινοξέων ελευθερώνεται ένα υδρογονοκατιόν, ενώ τα 4 μόρια προλίνης ή υδροξυπρολίνης (περιέχουν ιμινοομάδα) ελευθερώνονται 3 υδρογονοκατιόντα. Το μόνο αμινοξύ που δεν ελευθερώνει υδρογονοκατιόντα είναι η ιστιδίνη.

Στο μικύλιο των καζεινών υπάρχει κολλοειδές ασβέστιο μαζί με καζεϊνικό ασβέστιο. Η παρουσία διαλυτού φωσφορικού ασβεστίου είτε κολλοειδούς φωσφορικού ασβεστίου επιφέρει αύξηση της τιμής που λαμβάνεται με τη μέθοδο της φορμόλης. Η παραπάνω επίδραση μπορεί να αποφευχθεί με προσθήκη οξαλικών. Έτσι, χρησιμοποιείται ουδέτερο κορεσμένο οξαλικό κάλιο για να αντιμετωπιστεί η παρεμπόδιση.

Σημειώνεται ότι πριν την προσθήκη της φορμόλης, στο γάλα έχει προστεθεί το διάλυμα οξαλικού ασβεστίου και έχει γίνει εξουδετέρωσή του.

Το % ποσοστό των πρωτεϊνών υπολογίζεται από τη σχέση $1,7 (\alpha - \beta)$, όπου α τα mL 0,1 N καυστικού νατρίου που χρησιμοποιούνται για το δείγμα και β τα mL N καυστικού νατρίου που χρησιμοποιούνται για το τυφλό (νερό).

Λίπος

Προσδιορισμός λίπους με τη μέθοδο Gerber

Η φυγοκεντρική μέθοδος Gerber είναι συνήθης μέθοδος προσδιορισμού του λίπους του γάλακτος. Η μέθοδος στηρίζεται στο διαχωρισμό του λίπους με φυγοκέντρωση, δεδομένου ότι έχει μικρότερο ειδικό βάρος. Γίνεται ανάγνωση της % λιποπεριεκτικότητας σε ειδικά βουτυρόμετρα Gerber.

Πριν τη φυγοκέντρωση, γίνεται κατεργασία του γάλακτος με θειικό οξύ και αμυλική αλκοόλη. Με προσθήκη θειικού οξέος ορισμένης πυκνότητας (1,812-1,815) πετυχαίνεται μετουσίωση, μερική υδρόλυση και διαλυτοποίηση των πρωτεϊνών, και έτσι δεν δρουν πλέον ως προστατευτικό κολλοειδές. Ως αποτέλεσμα, το λίπος ανέρχεται στην επιφάνεια και διαχωρίζεται, δεδομένου ότι έχει μικρότερο ειδικό βάρος.

Εάν το θειικό οξύ είναι αραιότερο ή μη επαρκές η στιβάδα του λίπους θα έχει ανοιχτό χρώμα και δεν θα είναι διαυγής. Εάν το θειικό οξύ είναι πολύ πυκνό είτε περισσότερο προκαλεί μερική απανθράκωση του λίπους.

Η αμυλική αλκοόλη είναι ειδικού βάρους 0,815. Η αμυλική αλκοόλη διευκολύνει τον διαχωρισμό του λίπους. Με μεταβολή της επιφανειακής τάσης καταστρέφει το γαλάκτωμα του λίπους, και συντελεί στην πρόληψη της απανθράκωσης του λίπους. Ο όγκος της δεν προστίθεται στη στιβάδα του λίπους καθώς μετατρέπεται στον διαλυτό θειικό εστέρα της.

Στερεό Υπόλειμμα

Το στερεό υπόλειμμα προσδιορίζεται με σταθμική μέθοδο.

Γίνεται απομάκρυνση του νερού σε υδατόλουτρο και στη συνέχεια σε κλίβανο (πυριαντήριο). Στο γάλα, πριν την τοποθέτησή του στο υδατόλουτρο, προστίθενται σταγόνες οξικού οξέος ή

ακετόνης για καθίζηση πρωτεϊνών, για να εξατμιστεί το γάλα (νερό) χωρίς να φουσκώσει. Ζυγίζεται το υπόλειμμα που προκύπτει, μετά την απομάκρυνση του νερού του γάλακτος και άλλων πτητικών στις συνθήκες που εφαρμόζονται ενώσεων.

Το στερεό υπόλειμμα υπολογίζεται ως % w/w ή w/v, με ζύγιση και μέτρηση του όγκου που χρησιμοποιείται στην ανάλυση.

Πίνακας. Στερεό υπόλειμμα γάλακτος.

Γάλα	Μέσος όρος ΣΥ	Κατώτατο όριο ΣΥΑΛ (ΚΤΠ)
Αγελαδινό	12,40	8,46
Γίδινο	14,30	9,00
πρόβειο	18,50	10,29

Σχέση ΣΥ, λίπους και ειδικού βάρους

$$\% \text{ Στερεό υπόλειμμα} = 1,2 \cdot \Lambda + \frac{2,665 (\text{EB}-1) \cdot 100}{\text{EB}}$$

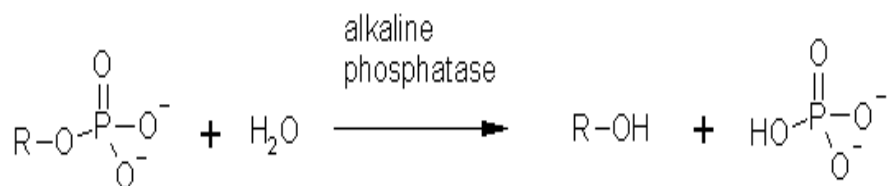
Λ = % λίπος, EB = ε.β. στους 15 °C.

Έλεγχος Παστερίωσης

Η HTST(High Temperature Short Time) παστερίωση του γάλακτος γίνεται στους 72 °C για 15 sec.

Ως δείκτης παστερίωσης χρησιμοποιείται η αδρανοποίηση του ενδογενούς ενζύμου του γάλακτος αλκαλική φωσφατάση.

Αυτό καθώς το ένζυμο αδρανοποιείται με θερμικές κατεργασίες που θανατώνουν τα βλαστικά κύτταρα των παθογόνων βακτηρίων.



Το ένζυμο καταλύει την υδρόλυση του φαινυλοφωσφορικού δινατρίου.

Προϊόν είναι φαινόλη, που ανιχνεύεται με διάφορα αντιδραστήρια όπως χλωρο-ιμινο-διβρωμο-κινόνη.

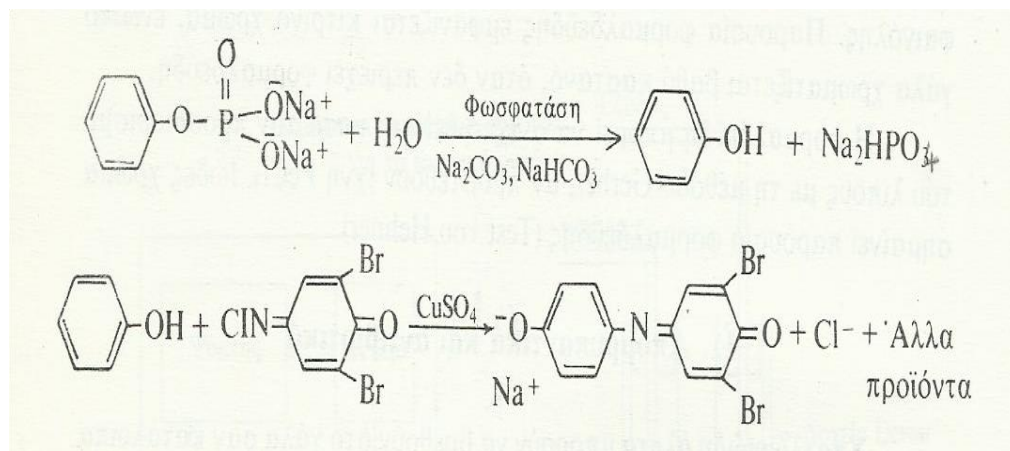
Χρησιμοποιείται τυποποιημένο εμπορικό σύνολο με δισκία. Το ένα δισκίο είναι για τη ρύθμιση του pH, το δεύτερο το υπόστρωμα. Ακολουθεί επώαση στους 37 °C για την ενζυμική αντίδραση.

Με το τρίτο δισκίο γίνεται ανίχνευση της φαινόλης.

Μπλε χρώμα → θετική ανίχνευση → μη καλή παστερίωση

Καστανό χρώμα --→ αρνητική αντίχνευση -→ καλή παστερίωση

Πράσινο χρώμα → ασθενώς θετική αντίχνευση → μη καλή παστερίωση



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ειδικό βάρος

Ποσότητα γάλακτος φέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο με διάμετρο τουλάχιστον 4 cm. Στη συνέχεια στο γάλα βυθίζεται γαλακτοαραιόμετρο με ενσωματωμένο θερμομέτρο.

Η κλίμακα του αραιομέτρου είναι βαθμολογημένη σε βαθμούς 20-40 που αντιστοιχούν σε τιμές ειδικού βάρους 1,020-1,040 στους 15 °C.

Γίνεται διόρθωση με βάση τη μετρούμενη θερμοκρασία με αναγωγή στους 15 °C, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Ογκομετρούμενη οξύτητα

Σε κωνική φιάλη φέρονται 25 mL (ή 10 mL) γάλακτος, και ακολουθεί ογκομέτρηση με 0,25 N (ή 0,1 N) NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη, μέχρι να εμφανιστεί ρόδινο χρώμα.

Το αποτέλεσμα σε % γαλακτικό οξύ υπολογίζεται με βάση το ότι 1 mL 0,1 N NaOH αντιστοιχεί σε 9,0 mg γαλακτικού οξέος.

Επίσης, μπορεί να γίνει μετατροπή σε °SH και °D, με βάση τις σχέσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Πρωτεΐνες

Προσδιορισμός πρωτεϊνών με τη μέθοδο της φορμόλης - Μέθοδος

Σε κωνική φιάλη των 100 mL ζυγίζονται 10 g γάλακτος. Προστίθενται 0,4 mL ουδέτερου κορεσμένου διαλύματος οξαλικού καλίου για καταβύθιση του φωσφορικού ασβεστίου που επιδρά στον προσδιορισμό. Μετά από παραμονή για 2 min γίνεται ογκομέτρηση /εξουδετέρωση με 0,1 N NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη. Στη συνέχεια προστίθενται 2 mL φορμόλης (40 % φορμαλδεύδη), το μίγμα ανακινείται και ογκομετρείται με διάλυμα 0,1 N NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη (έστω α mL). Ταυτόχρονα γίνεται και τυφλός προσδιορισμός, όπου ογκομετρούνται 2 mL φορμόλης (40 % φορμαλδεύδη) και 10mL απιονισμένου νερού με διάλυμα 0,1 N NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη (έστω β mL).

Η % πρωτεΐνη προκύπτει από τη σχέση $1,74 \times (\alpha - \beta)$. Εάν δεν προστεθούν οξαλικά άλατα χρησιμοποιείται ο συντελεστής 1,95 αντί του 1,74.

Λίπος

Σε ειδικό βουτυρόμετρο Gerber φέρονται 10 mL H₂SO₄ Gerber (ειδικού βάρους 1,812-1,815), 11 mL δείγματος (γάλα), και 1mL αμυλικής αλκοόλης (ειδικού βάρους 0,815).

Κατά την προσθήκη το σιφόνιο πρέπει να ακουμπά στα τοιχώματα του σωλήνα για να μην αναμιχθεί το δείγμα με το θειικό οξύ.

Το βουτυρόμετρο πωματίζεται με ελαστικό πόμα, και ελέγχεται ο όγκος του μίγματος ώστε να βρίσκεται κατά 2/3 στην βαθμονομημένη κλίμακα. Εάν δεν βρίσκεται, προστίθενται σταγόνες H₂SO₄ Gerber με πιπέτα Pasteur. Το βουτυρόμετρο αναταράσσεται και τοποθετείται σε

υδατόλουτρο 65 °C για 3-15 min. Στη συνέχεια φυγοκεντρείται για 4-5 min στις 1000 στροφές/λεπτό.

Μετά την φυγοκέντρωση το βουτυρόμετρο τοποθετείται και πάλι σε υδατόλουτρο 65 °C, με τον βαθμολογημένος σωλήνα (στέλεχος) προς τα επάνω. Η στιβάδα του λίπους που επιπλέει, μετακινείται με τη βοήθεια του πώματος, ώστε να έλθει στη βαθμονομημένη περιοχή. Εάν αυτό δεν πετυχαίνεται, προστίθενται στο βουτυρόμετρο σταγόνες H₂SO₄ Gerber με πιπέτα Pasteur. Ο όγκος της στιβάδας δίνει απευθείας το % ποσοστό του λίπους στο γάλα. Η ανάγνωση του όγκου πρέπει να γίνεται από το κάτω μέρος του μηνίσκου.

Σημειώνεται ότι η στιβάδα πρέπει να είναι κίτρινη διαυγής. Εάν η στιβάδα λίπους έχει πολύ ανοικτό χρώμα και δεν είναι διαυγής, είναι ένδειξη ότι το θειικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε ήταν πολύ αραιό ή δεν ήταν αρκετό ή ότι το γάλα ήταν πολύ κρύο. Εμφάνιση πολύ σκούρου χρώματος και σωματιδίων είναι ένδειξη ότι το θειικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε ήταν πολύ πυκνό ή ήταν περισσότερο από όσο έπρεπε και προκάλεσε μερική απανθράκωση του λίπους.

Το βουτυρόμετρο με το κατεργασμένο γάλα θερμαίνεται στους 65 °C (όχι πάνω από 70 °C) για να λιώσει πλήρως το λίπος, και για να γίνει η ανάγνωση του όγκου του στη θερμοκρασία που βαθμολογήθηκε η κλίμακα του βουτυρομέτρου.

Τα αποτελέσματα εκφράζονται με ακρίβεια πρώτου δεκαδικού, όση είναι και η ακρίβεια των υποδιαίρεσεων της κλίμακας. Η ακρίβεια της μεθόδου φτάνει το 0,05 %.



Σχήματα.

Προσθήκη γάλακτος στο βουτυρόμετρο (αριστερά). Ανάγνωση του λίπους σε βουτυρόμετρο (δεξιά).

Στερεό υπόλειμμα

Σε κάψα πορσελάνης φέρονται 10 mL γάλακτος (με σιφώνιο των 10mL), και ζυγίζονται. Προστίθενται λίγες σταγόνες οξικού οξέος ή ακετόνης, για καταβύθιση πρωτεϊνών, για να εξατμιστεί το νερό του γάλακτος χωρίς να προκύψει φούσκωμα. Η κάψα τοποθετείται σε ζέον υδατόλουτρο για περίπου 30 min, με συχνή ανακίνηση, για εξάτμιση της μεγάλης ποσότητας

νερού του γάλακτος. Στη συνέχεια η κάψα τοποθετείται σε πυριαντήριο 102-105 °C, για απομάκρυνση της υπόλοιπης ποσότητας νερού, μέχρι σταθερού βάρους (περίπου 2 ώρες). Ζυγίζεται η κάψα με το στερεό υπόλειμμα.

Το αποτέλεσμα ως % στερεό υπόλειμμα υπολογίζεται με τη μέθοδο των τριών, με βάση το βάρος (ή τον όγκο) του γάλακτος και το βάρος του στερεού υπολείμματος που προέκυψε.

Έλεγχος παστερίωσης γάλακτος

(ΘΑ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΕΙ ΣΕ ΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑ, ΚΑΙ ΜΑΡΤΥΡΕΣ ΕΝΑ ΝΩΠΟ ΓΑΛΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΓΑΛΑ ΘΕΡΜΑΝΘΕΝ ΣΕ ΖΕΟΝ ΥΔΑΤΟΛΟΥΤΡΟ ΓΙΑ 20 min)

Σε δοκιμαστικό σωλήνα φέρονται 1 mL γάλακτος, και προστίθενται 10 mL απεσταγμένου νερού, ένα δισκίο Lactognost I (για ρύθμιση του pH, buffer), και ένα δισκίο Lactognost II (υπόστρωμα, φαινυλοφωσφορικό δινάτριο). Ακολουθεί ανάμιξη και παραμονή σε υδατόλουτρο στους 37 °C για περίπου 30 min.

Παράλληλα χρησιμοποιούνται και μάρτυρες. Ένας με γάλα (δείγμα) που έχει θερμανθεί στους 90-100 °C για περίπου 15 min (μάρτυρας σίγουρα παστεριωμένο γάλα). Ένας δεύτερος με νωπό γάλα (εάν υπάρχει), που είναι μάρτυρας σίγουρα μη παστεριωμένου γάλακτος. Στους δύο μάρτυρες ακολουθείται ίδια διαδικασία που ακολουθείται για το δείγμα, και αναφέρεται παραπάνω.

Μετά την επώαση στους 37 °C για επιτέλεση της ενζυμικής αντίδρασης, σε κάθε ένα δοκιμαστικό σωλήνα (δείγμα, μάρτυρες) προστίθεται μία μεζούρα (0,1 g) Lactognost III (χλωρο-ιμινο-διβρωμοκινόνη), για ανίχνευση της φαινόλης που είναι προϊόν της ενζυμικής αντίδρασης. Ακολουθεί ανάδευση και παραμονή για λίγα min. Εμφάνιση κυανού χρώματος δηλώνει την παρουσία φαινόλης, που σημαίνει ότι έχει δράσει η αλκαλική φωσφατάση. Συνεπώς, το γάλα δεν έχει υποστεί καλή παστερίωση που θα αδρανοποιούσε το ένζυμο. Εμφάνιση καστανοής απόχρωσης δηλώνει την μη παρουσία φαινόλης, που σημαίνει μη δράση της αλκαλικής φωσφατάσης. Συνεπώς, το γάλα έχει υποστεί καλή παστερίωση που αδρανοποίησε το ένζυμο.

Βιβλιογραφία

Ανυφαντάκης Ε.Μ. Μέθοδοι εξετάσεως γάλακτος και των προϊόντων του. Εκδόσεις Καραμπερόπουλος. Αθήνα 1992.

Καμιναρίδης Σ., Μοάτσου Γ. Γαλακτοκομία. Εκδόσεις Έμβρυο. Αθήνα 2009.

Ρούσσης Ι. α) Εξέταση τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1988, β) Εργαστηριακές ασκήσεις ελέγχου ποιότητας τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2001, γ) Χημεία Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2019.

Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 6

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΛΕΥΡΙΩΝ

Ιωάννης Ρούσσης

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Δημητριακά ή σιτηρά είναι αποξηραμένοι ώριμοι καρποί φυτών, και είναι από τα πιο σημαντικές πρώτες ύλες τροφίμων.

Στις αναπτυγμένες (βιομηχανικές) χώρες, το ψωμί παρέχει στον άνθρωπο περίπου το 50% της ημερήσιας κατανάλωσης σε υδατάνθρακες, το ένα τρίτο σε πρωτεΐνες και το 50-60 % σε βιταμίνες Β, ενώ επίσης είναι πηγές ανόργανων συστατικών. Τα κυριότερα δημητριακά είναι το σιτάρι, η σίκαλη (βρίζα), το κριθάρι, η βρώμη, το ρύζι, το κεχρί, το καλαμπόκι (αραβόσιτος). Από αυτά μόνο το σιτάρι και η σίκαλη είναι κατάλληλα για παρασκευή άρτου, ενώ χρησιμοποιείται και του καλαμποκιού.

Το αλεύρι είναι το προϊόν της άλεσης των δημητριακών. Από το βαθμό άλεσης εξαρτάται το ποσό του αλευριού που θα ληφθεί. Με μεγαλύτερο βαθμό άλεσης λαμβάνονται υψηλότερα επίπεδα τέφρας, βιταμινών, και το χρώμα είναι πιο σκούρο.

Για τη λήψη του αλευριού μετά τις αρχικές επεξεργασίες οι κόκκοι του σιταριού αλέθονται διαδοχικά σε διαφορετικούς κυλινδρόμυλους, και τα προϊόντα άλεσης διαχωρίζονται με κόσκινα. Απομακρύνονται το πίτυρο και το φύτρο, και έτσι απομακρύνονται θρεπτικά συστατικά.

Η υγρασία του προς άλεση σιταριού πρέπει να είναι για το μαλακό σιτάρι 15-15,5 % και για το σκληρό 17,5 % (ρύθμιση με προσθήκη νερού). Το αλεύρι που λαμβάνεται έχουν 1-1,5 % υγρασία από το σιτάρι που χρησιμοποιήθηκε.

Τα προϊόντα που λαμβάνονται με την άλεση είναι αλεύρι, σιμιγδάλι διαφόρων τύπων, και άλλα προϊόντα όπως για ζωοτροφές. Η ανάμιξη γίνεται αποκλειστικά στους κυλινδρόμυλους.

Ο τύπος του αλευριού (βαθμός άλεσης ή τράβηγμα) εκφράζει το ποσοστό του σιταριού που μετατρέπεται σε αλεύρι με την άλεση, και εκφράζεται ως %. Ο τύπος του αλευριού εξαρτάται από το πόσα μέρη κλασμάτων, όπως φαρίνα, πίτυρα, βήττες (αλεύρι με μεγάλο ποσοστό ανόργανων) περιέχει το τελικό προϊόν. Το αλεύρι 55 % περιέχει μόνο φαρίνα, το 70 % αλεύρι και βήττες, το 90 % αλεύρι, πίτυρα, βήττες. Το αλεύρι ολικής άλεσης λαμβάνεται με άλεση ολόκληρου του κόκκου του σιταριού, μετά από αφαίρεση του φύτρου.

Από το μαλακό σιτάρι, που προορίζεται για προϊόντα αρτοποιίας, με άλεση προκύπτει λευκό αλεύρι. Από το σκληρό σιτάρι, που προορίζεται για ζυμαρικά και χωριάτικο ψωμί, με άλεση προκύπτει κίτρινο αλεύρι και σιμιγδάλι.

Χημική σύσταση αλευριών

Η περιεκτικότητα των αλευριών σε υγρασία κυμαίνεται μεταξύ 13-15%.

Ο κύριος υδατάνθρακας των αλευριών είναι το άμυλο (65-70%). Σε μικρότερα ποσοστά υπάρχουν η κυτταρίνη, οι πεντοζάνες, οι δεξτρίνες και άλλοι.

Η περιεκτικότητα των αλευριών σε πρωτεΐνες μπορεί να είναι κυμαίνεται μεταξύ 6-18 %. Εξαρτάται από την περιεκτικότητα του σιταριού σε πρωτεΐνη και από το μέρος του κόκκου από το οποίο προέρχεται.

Οι πρωτεΐνες των αλευριών διακρίνονται: Στις αδιάλυτες στο νερό γλοιαδίνη (προλαμίνη) σε ποσοστό περίπου 70% και γλουτενίνη (γλουτελίνη) σε ποσοστό περίπου 30%. Σε μικρές συγκεντρώσεις υπάρχουν και υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες, αλβουμίνες και γλοβουλίνες.

Το λίπος του σιταριού βρίσκεται κυρίως στο φύτρο. Στο αλεύρι υπάρχει σε μικρές συγκεντρώσεις.

Τα κύρια ανόργανα συστατικά του αλευριού (περίπου το μισό) είναι φωσφορικά άλατα, όπως καλίου και μαγνησίου. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις του νατρίου, του σιδήρου, του ασβεστίου, του πυριτίου και άλλων.

Πίνακας. Σύσταση αλευριών, %.

Αλεύρι	Υγρασία	Πρωτεΐνη	Λίπος	Υδατάνθρακες
Σιταριού	11	13	2	69
Σίκαλης	11	12	2	71
Κριθαριού	14	12	2	63
Ρυζιού	11	8	2	75
Καλαμποκιού	11	10	4	72

Προϊόντα αλευριού

Με χρήση του αλευριού, αλατιού και ζυμομύκητα παρασκευάζεται το ψωμί. Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται με τη δράση του ζυμομύκητα συντελεί στη διόγκωση της αρτόμαζας. Η αρτόμαζα ψήνεται σε συγκεκριμένες συνθήκες μέσα σε ειδικούς κλιβάνους (φούρνους), 180-200 °C για 45 min.

Άρτος δημητριακών ή μίγματος δημητριακών είναι ο άρτος που παρασκευάζεται από άλευρα των αντίστοιχων δημητριακών ή μίγματα τους, που πρέπει να αναφέρονται. Παράδειγμα άρτος σίκαλης-σίτου, άρτος αραβοσίτου.

Επίσης, παρασκευάζονται διάφορα αρτοσκευάσματα.

Σιμιγδάλι, είναι προϊόν άλεσης του σκληρού σιταριού. Τα ζυμαρικά παρασκευάζονται από σιμιγδάλι. Σύσταση, %, ζυμαρικών με αυγά: υγρασία 11,1, πρωτεΐνη 12,3, λίπος 2,9, διαθέσιμοι υδατάνθρακες 70,0, διαιτητική ίνα 3,4, ανόργανα 1,0.

Άμυλο, λεπτή σκόνη αποκλειστικά από αμυλόκοκκους που λαμβάνεται μετά από ειδική επεξεργασία διάφορων δημητριακών.

Πίνακας. Σύσταση αλευριών διαφόρων τύπων.

Συστατικό %	70 %	85 %	90 %	Ολικής άλεσης
Υγρασία	< 13,5	< 14,0	< 14,0	< 14,0
Υγρή γλουτένη	> 26,0	> 25,0	> 25,0	> 24,0
Τέφρα	< 0,50	0,85-0,90	1,2-1,3	< 1,6
Λιπαρές ύλες	< 1,10	< 1,80	< 2,0	< 2,5
Πίτυρα	0	4,0-5,0	10,0-11,5	< 18,0

Υγρασία

Η υγρασία των αλευριών είναι σημαντική σε σχέση με την αλλοίωσή τους.

Η μέγιστη υγρασία είναι 14,5 % . Υψηλή υγρασία σε σιτηρά και αλεύρια επιτρέπει την ανάπτυξη μικροοργανισμών που μπορεί να οδηγήσει σε μούχλιασμα. Πάντως, η χαμηλή υγρασία σιτηρών οδηγεί σε μεγάλο ποσοστό σπασμένων κόκκων.

Η υγρασία του αλεύρου τύπου 70 % πρέπει να είναι μικρότερη από 13,5 %, και του τύπου 85 %, 90 % και ολικής άλεσης μικρότερη από 14 % /14,5 %.

Αρχή προσδιορισμού

Ο προσδιορισμός της υγρασίας του αλευριού στηρίζεται στην ξήρανσή του με θέρμανση στους 130 °C για μία ώρα (συμβατική μέθοδος).

Οξύτητα

Η οξύτητα του αλεύρου αποτελεί κριτήριο ποιότητας και αλλοίωσής του.

Κατά την αποθήκευση των αλευριών (όπως και των σιτηρών), ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης, συμβαίνουν διάφορες αλλαγές, και πιθανόν αλλοιώσεις. Στα αρχικά στάδια της αλλοίωσης συμβαίνει υδρόλυση των λιπών με δράση λιπασών και παράγονται ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η οξύτητα αυξάνει κατά την αποθήκευση των αλευριών.

Αρχή προσδιορισμού

Η οξύτητα του αλευριού προσδιορίζεται κυρίως σε υδατικό είτε σε αλκοολικό εκχύλισμα.

Με ογκομέτρηση του υδατικού εκχυλίσματος προσδιορίζονται τα όξινα υδατοδιαλυτά συστατικά του αλεύρου, κυρίως τα όξινα φωσφορικά άλατα και τα οργανικά οξέα.

Τα αλεύρια αλλοιωμένα αλεύρια έχουν βαθμό οξύτητας (υδατικό εκχύλισμα) μεγαλύτερο από τα αλεύρια καλής ποιότητας. Ο βαθμός οξύτητας των λευκών αλευριών είναι μικρότερος από 3,5, και των αλευριών ολικής άλεσης μικρότερος από 8,0. Στα αλλοιωμένα αλεύρια ο βαθμός οξύτητας είναι μεγαλύτερος από 10,0.

Με ογκομέτρηση του αλκοολικού εκχυλίσματος προσδιορίζονται τα αλκοοδιαλυτά λιπαρά οξέα. Αποτελεί κριτήριο αλλοίωσης των αλευριών. Πρόσφατα αλεσμένο αλεύρι έχει οξύτητα 0,03-0,04 σε H_2SO_4 .

Τα εκχυλίσματα ογκομετρούνται με διάλυμα KOH ή NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη.

Ο προσδιορισμός του pH γίνεται με πεχάμετρο.

Τα καλής ποιότητας αλεύρια έχουν pH υψηλότερο από τα αλλοιωμένα αλεύρια.

Αυξημένος βαθμός οξύτητας (ογκομετρούμενη οξύτητα) και κανονική τιμή pH δηλώνουν ότι τα φωσφορικά άλατα του αλευριού έχουν διασπαστεί. Αυτό συμβαίνει με μεγάλο χρόνο αποθήκευσης των αλευριών.

Μικρή αύξηση της οξύτητας και μεγάλη μείωση του pH δηλώνουν αύξηση των επιπέδων των ελεύθερων λιπαρών οξέων από αλλοίωση του αλευριού από μύκητες κατά την αποθήκευση.

Γλουτένη

Με την προσθήκη νερού σε σιτάλευρο προκύπτει με μάλαξη μια συνεκτική μάζα, η αρτόμαζα (ζυμάρι, ζύμη).

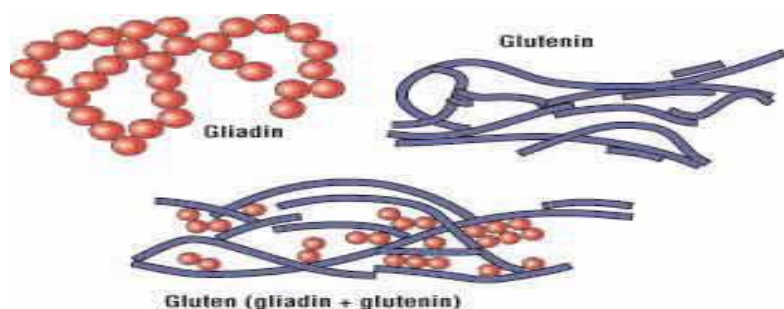
Οι πρωτεΐνες γλιαδίνη και γλουτενίνη ενυδατώνονται. Το νερό που προσροφάται είναι περίπου διπλάσιο του βάρους τους. Συμβαίνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρωτεϊνών με αποτέλεσμα τη δημιουργία δικτύου γλουτένης. Το δίκτυο είναι ελαστικό και συνεκτικό. Με την προσθήκη νερού η γλοιαδίνη της γλουτένης γίνεται κολλώδης και η γλουτενίνη συνεκτική. Η γλουτένη είναι αδιάλυτη στο νερό.

Η γλουτένη αποτελείται κατά 90 % από πρωτεΐνες γλουτένης, 8 % από λιπίδια και 2 % από υδατάνθρακες. Περίπου το 80% των πρωτεϊνών του αλευριού συμμετέχουν στη γλουτένη. Τα αλεύρια ολικής άλεσης έχουν υψηλότερα ποσοστά πρωτεϊνών από τα λευκά. Οι υδατάνθρακες είναι κυρίως υδατοδιαλυτές πεντοζάνες, οι οποίες μπορούν να δεσμεύσουν σημαντική ποσότητα νερού. Τα λιπίδια σχηματίζουν σύμπλεγμα λιποπρωτεΐνης με πρωτεΐνες της γλουτένης. Στις πρωτεΐνες της γλουτένης, σε συνδυασμό με λιπίδια, αποδίδονται οι ρεολογικές ιδιότητες της ζύμης.

Στο τρισδιάστατο δίκτυο της γλουτένης οφείλεται η σταθερότητα του ζυμαριού. Στις γλουτενίνες οφείλεται η ελαστικότητα του ζυμαριού, και στις γλοιαδίνες η εκτατότητά του. Ελαστικότητα είναι η αντίσταση της γλουτένης στο τέντωμα ή στην συμπίεση. Εκτατότητα είναι η ιδιότητα της γλουτένης να τεντώνεται, να απλώνεται κατά μήκος.

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων του, το ζυμάρι μπορεί να συγκρατεί διοξείδιο του άνθρακα, μέρος αυτού που παράγεται από τον ζυμομύκητα, και να φουσκώνει. Έτσι, προκύπτει αφράτο ψωμί.

Τα δυνατά αλεύρια έχουν ισχυρή γλουτένη, μεγάλη περιεκτικότητα γλουτένης, μεγάλη προσρόφηση νερού και δίνουν αφράτο ψωμί. Τα αδύνατα αλεύρια έχουν μικρή ποσότητα γλουτένης, μικρή προσρόφηση νερού. Το ζυμάρι συγκρατεί λιγότερο αέριο, φουσκώνει λιγότερο, και το ψωμί έχει μικρό όγκο και σκληρή ψίχα.



Σχήμα. Σχηματισμός γλουτένης από τη γλιαδίνη και τη γλουτενίνη.

Κατά το ψήσιμο του ψωμιού συμβαίνει μετουσίωση των πρωτεϊνών, η γλουτένη γίνεται άκαμπτη (χάνει την ελαστικότητά της), και το ζυμάρι σταματά να διογκώνεται.

Ως αρτοποιητική ικανότητα νοείται η ικανότητα του αλευριού να προσροφά νερό, να σχηματίζει ζυμάρι, και στη συνέχεια ψωμί. Δηλαδή το σύνολο των ιδιοτήτων που πρέπει να έχει το αλεύρι για να παρασκευαστεί ψωμί καλής ποιότητας. Από αλεύρι καλής αρτοποιητικής ικανότητας προκύπτει ψωμί με καλή διόγκωση και εμφάνιση.

Αρχή μεθόδου προσδιορισμού

Η γλουτένη προσδιορίζεται με ανάμιξη του αλευριού με νερό με σχηματισμό ζυμαριού. Ακολουθεί μάλαξη και ξέπλυμα /έκπλυση με τρεχούμενο νερό βρύσης. Με την πλύση του ζυμαριού απομακρύνονται το άμυλο και άλλα συστατικά, όπως υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες και το πίτυρο. Γλουτένη προκύπτει ως υγρή, κολλώδης και ελαστική μάζα (παραμένει στα χέρια ή σε κατάλληλη συσκευή). μετά από ξέπλυμα και μάλαξη ζυμαριού (αλεύρι και νερό) με τρεχούμενο νερό βρύσης.

Σημειώνεται ότι εναλλακτικά η λήψη της γλουτένης πετυχαίνεται με χρήση διαλύματος 2 % NaCl.

Μπορεί να γίνει και ποιοτικός έλεγχος της γλουτένης. Όσον αφορά το χρώμα οι ανοιχτόχρωμες γλουτένες θεωρούνται καλύτερης ποιότητας, και όσον αφορά την όψη ως καλές γλουτένες θεωρούνται οι γυαλιστερές. Όσον αφορά τις ρεολογικές ιδιότητες, από ζυμάρι με γλουτένη

μεγάλης ελαστικότητας και εκτατότητας προκύπτει ψωμί καλής ποιότητας. Από ζυμάρι με γλουτένη μικρής ελαστικότητας και εκτατότητας προκύπτει ψωμί συμπαγές. Η ελαστικότητα είναι μέτρο της αντίστασης στη διατήρηση του σχήματός, και η ελαστικότητα μέτρο της ικανότητας να επιμηκύνεται.

Ζυμάρι με γλουτένη με μεγάλη εκτατότητα και μικρή ελαστικότητα δεν είναι κατάλληλο για παρασκευή ψωμιού, καθόσον θα προκύψει ψωμί με μικρό όγκο.

Τέφρα

Το ποσοστό της τέφρας του αλεύρου εξαρτάται από την ποικιλία του αλευριού (σκληρό ή μαλακό), από την καθαρότητά του (ύπαρξη ξένων υλών), από την υγροθερμική κατεργασία (κοντισιονάρισμα), από τον τρόπο άλεσης, και από την πυκνότητα του κόσκινου (αντιστρόφως ανάλογο).

Η τέφρα του αλευριού είναι ανάλογη του βαθμού άλεσης (δηλαδή από το πόσο πύτυρο περιέχει), δηλαδή εξαρτάται από το πύτυρο που περιέχει.

Η τέφρα του σιτάλευρου αποτελείται κυρίως από φωσφορικά άλατα του καλίου, και λιγότερα του μαγνησίου και του ασβεστίου. Τα ποσοστά τους στην τέφρα του σιτάλευρου είναι: 49% P_2O_5 , 37% K_2O , 6% MgO , και 5,5% CaO .

Τα συστατικά της τέφρας του αλευριού είναι το κάλιο, το νάτριο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, και ανθρακικά, θειικά, φωσφορικά, πυριτικά άλατα.

Αρχή προσδιορισμού

Η τέφρα του αλευριού προκύπτει μετά από την τέλεια καύση των οργανικών συστατικών του (πρωτεΐνες, σάκχαρα, άμυλο). Γίνεται απανθράκωση με φλόγα, και στη συνέχεια πύρωση σε φούρνο / κλίβανο αποτέφρωσης. Είναι ένα υπόλευκο υπόλειμμα.

Βελτιωτικά

Η ποιότητα του αλευριού βελτιώνεται με την αποθήκευσή του. Επίσης, πιο γρήγορα, με την προσθήκη λευκαντικών και βελτιωτικών.

Η λεύκανση των αλευριών μπορεί να γίνει με οξείδωση των κίτρινων χρωστικών τους προς άχρωμες ενώσεις. Οι ξανθοφύλλες και οι εστέρες τους που έχουν υποκίτρινο χρώμα οξειδώνονται από υπεροξείδια προς άχρωμες ενώσεις. Η χρήση διάφορων οξειδωτικών δεν επιτρέπεται, ενώ ο οζονισμός επιτρέπεται.

Η δράση των βελτιωτικών θεωρείται ότι συνίσταται στην οξείδωση των σουλφυδρικών ομάδων (-SH) των πρωτεϊνών προς δισουλφιδικές γέφυρες (-S-S-). Οι διαμοριακές δισουλφιδικές γέφυρες συμβάλλουν στο συνεκτικό και ανθεκτικό της αρτόμαζας. . Εάν δεν υπάρχουν -S-S- η αρτόμαζα είναι κολλώδης.

Το ασκορβικό οξύ είναι αναγωγικό μέσο, και μαζί με το προϊόν της οξειδωσής του το δευδροασκορβικό οξύ, είναι αποτελεσματικό βελτιωτικό. Είναι επιτρεπόμενο βελτιωτικό και χρησιμοποιείται για ενδυνάμωση των αλευριών.

Θεωρείται ότι οξειδώνει την ενδογενή γλουταθειόνη σε οξειδωμένη γλουταθειόνη, και έτσι δεν είναι δραστική. Κατά το σχηματισμό του ζυμαριού η γλουταθειόνη αντιδρά πολύ γρήγορα και ανάγει



Έτσι, συμβαίνει διάσπαση των μεγάλου μοριακού βάρους πρωτεϊνών του αλεύρου, και το ιξώδες της ζύμης ελαττώνεται (αποδυνάμωση της γλουτένης). Δηλαδή το ασκορβικό οξύ με οξυγόνο (οξειδωση) δίνει δευδροασκορβικό, το οποίο οξειδώνει την γλουταθειόνη σε οξειδωμένη γλουταθειόνη (-S-S-). Ενδεχομένως, το ασκορβικό οξύ οξειδώνει τις ελεύθερες -SH των πρωτεϊνών σε δισουλφιδικούς δεσμούς.

Η κυστεΐνη χρησιμοποιείται για χαλάρωση των αλευριών. Μειώνει τον χρόνο ανάμειξης του ζυμαριού και αυξάνει την εκτατότητα του. Η κυστεΐνη εξασθενεί τη γλουτένη λόγω της ανταλλαγής -SH / -S-S- με το κλάσμα της γλουτενίνης.

Η προσθήκη βρωμικών αλάτων στο αλεύρι αποτρέπει την υπερβολική χαλάρωση της γλουτένης κατά την παρασκευή της ζύμης. Η αντίδραση περιλαμβάνει την οξειδωση της ενδογενούς γλουταθειόνης στο δισουλφίδιο της. Το βρωμικό άλας αντιδρά πιο αργά από το ασκορβικό οξύ.

Γενικά, μεταξύ των επιτρεπόμενων βελτιωτικών ποιότητας είναι βιταμίνη C (L-ασκορβικό οξύ, E300), λεκιθίνη (E322), κιτρικό οξύ (E330), τρυγικό οξύ (E334), γλουτένη εξαιρετικής ποιότητας, μόνο- και διγλυκερίδια λιπαρών οξέων (E471), ορθοφωσφορικό μονοασβέστιο $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (E341) και α-αμυλάση.

Σύμφωνα με το Ελληνικό Κώδικα Τροφίμων και Ποτών επιτρέπεται η προσθήκη ασκορβικού οξέος, ενώ δεν επιτρέπεται η προσθήκη βρωμικών αλάτων.

Απαγορεύεται η προσθήκη συντηρητικών για την συντήρηση των αλεύρων.

Αρχή ανίχνευσης

Η ανίχνευση του ασκορβικού οξέος στηρίζεται στις αναγωγικές του ιδιότητες.

Με προσθήκη υδατικού διαλύματος 2,6-διχλωρο φαινολ ιδοφαινόλης σε αλεύρι που περιέχει ασκορβικό οξύ, η μπλε χρωστική αποχρωματίζεται.

Επίσης, το ιώδιο ανάγεται παρουσία ασκορβικού οξέος. Απουσία ασκορβικού οξέος εμφανίζεται το μπλε χρώμα του συμπλόκου αμύλου-ιωδίου. Παρουσία ασκορβικού οξέος εμφανίζονται λευκά στίγματα.

Η ανίχνευση βρωμικών αλάτων (βρωμικού καλίου) στηρίζεται στην οξείδωση του ιωδιούχου ανιόντος σε όξινο περιβάλλον (παρουσία HCl ή H_2SO_4) από τα βρωμικά ιόντα, κατά την αντίδραση.



Εμφανίζονται μελανά στίγματα από το ιώδιο που προκύπτει από την αντίδραση.

Αμυλόκοκκοι

Ο πολυσακχαρίτης άμυλο είναι πολυμερές της D-γλυκόζης. Βρίσκεται με μορφή αμυλοκόκκων. Η δομή του κόκκου είναι ψευδοκρυσταλλική (ημικρυσταλλική), δεν υπάρχει σαφής συμμετρία. Οι κόκκοι αποτελούνται από μόρια αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης. Οι κόκκοι έχουν τη μορφή θυσάνου με τις ευθείες/γραμμικές αλυσίδες της αμυλόζης και τις διακλαδισμένες αλυσίδες της αμυλοπηκτίνης, με ένα κεντρικό σημείο έναρξης. Μεταξύ των ακτίνων/αλυσίδων υπάρχουν ισχυροί δεσμοί υδρογόνου.

Αρχή ανίχνευσης αμύλου και διάκρισης αμυλοκόκκων

Η ανίχνευση του αμύλου στηρίζεται στο μπλε χρώμα που δίνει το άμυλο με το ιώδιο (σύμπλοκο αμύλου – I₂).

Οι αμυλόκοκκοι κάθε φυτικού οργανισμού έχουν χαρακτηριστικό σχήμα και μέγεθος, και μπορούν να ταυτοποιηθούν με παρατήρηση στο μικροσκόπιο.

Ρεολογικές ιδιότητες

Η αποτίμηση των ρεολογικών ιδιοτήτων αλευριού-ζυμαριού όπως και παραγόντων που έχουν επίδραση σε αυτές γίνεται με φαρινογραφία, εξτενσιογραφία και αλβεογραφία, αμυλογραφία.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υγρασία

Γενικά, ο προσδιορισμός της υγρασίας των αλευριών γίνεται με ξήρανση στους 105°C μέχρι σταθερού βάρους για 3-5 ώρες είτε στους 130°C για 1-2 ώρες. Ζυγίζονται 2-5 γραμμάρια σε κάψα. Τοποθετούμε τη κάψα στο πυριαντήριο στους 130°C μέχρι να αποκτήσει σταθερό βάρος.

Στο εργαστήριο, ο προσδιορισμός της υγρασίας του αλευριού θα γίνει με ξήρανση στους 130 °C για μία ώρα (συμβατική μέθοδος).

Για τον προσδιορισμό, σε κάψα ζυγίζονται 2 g αλευριού. Η κάψα τοποθετείται σε πυριαντήριο στους 130 °C για μία ώρα. Στη συνέχεια μεταφέρεται σε ξηραντήρα για να αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, και ζυγίζεται. Η % υγρασία υπολογίζεται από το βάρος του αλεύρου πριν και μετά την ξήρανσή του.

$$\% \text{ Υγρασία} = (B_A - B_B / B_A) \chi 100,$$

όπου B_A = το βάρος πριν την ξήρανση, B_B = το βάρος μετά την ξήρανση.

Οξύτητα

Υδατικό εκχύλισμα

Για τον προσδιορισμό, σε κωνική φιάλη των 250 mL αναμιγνύονται 10 g αλευριού με 100 mL νερό που βράζει. Ακολουθεί ογκομέτρηση με 0,1 N KOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη, μέχρι η ρόδινη χροιά που εμφανίζεται να παραμένει τουλάχιστον 15 sec μετά την ανακίνηση.

Τα mL 0,1 N KOH (ή NaOH) που καταναλώθηκαν αντιστοιχούν στον βαθμό οξύτητας.

Από τον βαθμό οξύτητας με πολλαπλασιασμό $\chi 0,09$ προκύπτει η οξύτητα σε % γαλακτικό οξύ, δεδομένου ότι 1mL 0,1 N KOH (ή NaOH) ισοδυναμεί προς 0,009 g γαλακτικό οξύ (και λαμβάνοντας υπόψη ότι χρησιμοποιήθηκαν 10 g αλευριού).

Η οξύτητα στα αλεύρια δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 10 βαθμούς ή το 0,9 % σε γαλακτικό οξύ.

Αλκοολικό εκχύλισμα (ΔΕΝ ΘΑ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΕΙ)

Για τον προσδιορισμό, σε κωνική φιάλη με εσφυρισμένο πώμα που περιέχει 25 mL εξουδετερωμένης αλκοόλης 85 % μεταφέρονται 5 g αλευριού. Το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία επί 1-2 ώρες. Στη συνέχεια, λαμβάνονται 10 mL από το διαυγές υγρό που είναι στο επάνω μέρος, και ογκομετρούνται με αλκοολικό διάλυμα 0,02 N KOH και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη.

Η οξύτητα του αλευριού ως H_2SO_4 % προκύπτει με πολλαπλασιασμό του αριθμού των mL του 0,02 N KOH που καταναλώθηκαν πολλαπλασιάζεται $\chi 0,049$.

Προσδιορίζονται τα αλκοολοδιαλυτά λιπαρά οξέα, και αποτελούν κριτήριο αλλοίωσης των αλευριών. Πρόσφατα αλεσμένο αλεύρι έχει οξύτητα 0,03- 0,04 ως H₂SO₄ %.

pH (ΔΕΝ ΘΑ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΕΙ)

Για τον προσδιορισμό του pH, σε ποτήρι ζέσης μεταφέρονται 10 g αλευριού και προστίθενται 100 mL απιονισμένου νερού. Γίνεται ανάμιξη, και ακολουθεί παραμονή για 30 min για να γίνει διαχωρισμός. Στη συνέχεια, γίνεται διήθηση με διηθητικό χαρτί. Μετράται το pH του διηθήματος με πεχάμετρο.

Γλουτένη

Για τον προσδιορισμό, σε κάψα πορσελάνης μεταφέρονται 20 g αλευριού και γίνεται ανάμιξη με 10 mL ψυχρού νερού. Με τα χέρια σχηματίζεται σφαιρικό σφιχτό ζυμάρι. Το ζυμάρι μαλάσσεται-ξεπλένεται με τα χέρια με ελαφρά ροή νερού βρύσης πάνω από την κάψα, για απομάκρυνση του άμυλου.

Μαζί με το άμυλο είναι πιθανόν να απομακρύνονται κομμάτια γλουτένης (κυρίως σε αλεύρια μικρού βαθμού άλεσης). Σε αυτή την περίπτωση τα κομμάτια πρέπει να ενσωματώνονται και πάλι. Η έκπλυση διακόπτεται όταν το νερό έπλυσης δεν είναι πλέον γαλακτόχρωμο (δείκτης ότι δεν απομακρύνεται πλέον άμυλο).

Σημειώνεται ότι το νερό που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι θερμοκρασίας 15-20 °C. Αυτό καθώςον νερό χαμηλότερης θερμοκρασίας διαλύει μερικώς τη γλουτένη, ενώ η γλουτένη απορροφά περισσότερο νερό σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η γλουτένη συμπίεζεται με τα χέρια (ανάμεσα στα δάκτυλα) για να απομακρυνθεί το επιπλέον νερό (το νερό που δεν έχει προσροφήσει η γλουτένη). Εναλλακτικά χρησιμοποιείται απορροφητικό χαρτί.

Η όλη διαδικασία διαρκεί περίπου 15 min. Ακολουθεί ζύγιση, και το αποτέλεσμα εκφράζεται ως % υγρή γλουτένη. Με πολλαπλασιασμό του βάρους της γλουτένης χ 5 προκύπτει η % υγρή γλουτένη.

Στη συνέχεια η υγρή γλουτένη μορφοποιείται σε ένα λεπτό στρώμα είτε τεμαχίζεται σε μικρά κομμάτια με υγρό μαχαίρι, και ξηραίνεται στους 105 °C μέχρι σταθερού βάρους (περίπου 1 h) είτε στους 155°C για 30 min. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως % ξηρή γλουτένη. Ακολουθεί ζύγιση.

Η ενυδάτωση (εφυδάτωση) της γλουτένης (ΕΓ) υπολογίζεται από τη σχέση

$$ΕΓ = [(\% \text{ υγρή γλουτένη} - \% \text{ ξηρή γλουτένη}) \chi 100 : \% \text{ υγρή γλουτένη}]$$

Δοκιμή τιμής καθίζησης Zeleny (ΘΑ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΕΙ ΕΠΙΔΕΙΞΗ)

Με τη δοκιμή Zeleny γίνεται αποτίμηση της αρτοποιητικής ικανότητας του αλευριού, που εξαρτάται από την ποιότητα και ποσότητα της γλουτένης.

Η αρχή της μέτρησης βασίζεται στην ικανότητα της πρωτεΐνης του αλευριού να διογκώνεται σε όξινο περιβάλλον. Η μέθοδος βασίζεται στον όγκο και στην ταχύτητα διαχωρισμού της στερεάς ύλης η οποία καθιζάνει σε όξινο αιώρημα αλευριού-νερού. Μετά από ανάδευση με αντιδραστήριο γαλακτικού οξέος και παραμονή, παρατηρείται ο όγκος του ιζήματος.

Αντιδραστήρια, δείγμα

Αντιδραστήριο ενυδάτωσης. Διάλυμα κυανού της βρωμοφαινόλης, 4 mg/L σε αποσταγμένο ή απιονισμένο νερό.

Αντιδραστήριο καθίζησης (διάλυμα γαλακτικού οξέος). Διάλυμα γαλακτικού οξέος, 40 g/L, σε μίγμα ισοπροπυλικής αλκοόλης 99-100 %, 200 mL, και αποσταγμένου νερού, 800 mL.

Το αλεύρι (*Triticum aestivum* L.) που χρησιμοποιείται στη δοκιμή είναι από σιτάρι που έχει υποστεί ειδικές συνθήκες άλεσης και αναμιγνύεται με τα αντιδραστήρια.

Επιτέλεση

Σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 mL με εσφυρισμένο πώμα μεταφέρονται 3,2 g αλευριού και προστίθενται 50 mL διαλύματος κυανού της βρωμοφαινόλης.

Γίνεται πλήρης ανάμιξη του αλευριού με το διάλυμα της βρωμοφαινόλης με διατήρηση του ποματισμένου κυλίνδρου σε οριζόντια θέση.

Ο κύλινδρος κινείται (γίνεται ανατάραξη) δεξιά-αριστερά περίπου 18 cm, 12 φορές προς κάθε κατεύθυνση σε διάστημα 5 sec. Το αλεύρι πρέπει να διασπαστεί πλήρως. Γίνεται ανάμιξη με το χέρι για ακριβώς 5 min. Στη συνέχεια προστίθενται στον κύλινδρο 25 mL διαλύματος γαλακτικού οξέος (με ισοπροπυλική αλκοόλη). Ακολουθεί ανάμιξη με το χέρι για 10 min. Το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για 5 min. Γίνεται ανάγνωση του όγκου του ιζήματος σε mL, που είναι η τιμή καθίζησης.

Αλεύρια με χαμηλή πρωτεΐνη και αδύνατη γλουτένη μπορεί να έχουν τιμή καθίζησης από 8, και αλεύρια με υψηλή πρωτεΐνη και δυνατή γλουτένη μέχρι 78.

Η τιμή καθίζησης μπορεί να είναι δείκτης πρωτεόλυσης των πρωτεϊνών, και μπορεί να παρατηρηθεί σημαντική μείωση της αρχικής τιμής καθίζησης.

Τέφρα

Για τον προσδιορισμό, σε χωνευτήρι πορσελάνης ζυγίζονται 2-3 g αλευριού, και γίνεται καύση μέχρι απανθράκωσης με λύχνο σε απαγωγό. Στη συνέχεια γίνεται πύρωση σε φούρνο αποτέφρωσης 600-650 °C (χρειάζονται 3-4 h). Το υπόλειμμα αποκτά λευκό, υπόλευκο χρώμα.

Εάν το υπόλειμμα είναι σκούρο-μελανό προστίθενται σταγόνες 5% HNO_3 και ακολουθεί πύρωση ξανά για λίγη ώρα. Ακολουθεί ζύγιση, μετά από ψύξη σε ξηραντήρα, και το αποτέλεσμα εκφράζεται ως %.

Βελτιωτικά

Για την ανίχνευση βελτιωτικών παρασκευάζεται ένα peckar. Δηλαδή 5 g αλευριού τοποθετούνται σε στιλβωμένο κομμάτι ξύλου ή σε γυάλινη πλάκα, και το αλεύρι απλώνεται και πιέζεται ομοιόμορφα σε στιβάδα 2-3 mm.

Ανίχνευση ασκορβικού οξέος

Η ανίχνευση του ασκορβικού οξέος στηρίζεται στις αναγωγικές του ιδιότητες.

Στο δείγμα (peckar) προστίθενται λίγες σταγόνες υδατικού διαλύματος 2,6-διχλωροφαινολινδοφαινόλης. Η αναγωγή και ο αποχρωματισμός της μπλε χρωστικής δηλώνει παρουσία ασκορβικού οξέος. Σχηματισμός κόκκινων κηλίδων δηλώνει συνύπαρξη κιτρικού ή τρυγικού οξέος.

Εναλλακτικά, στο δείγμα προστίθενται λίγες σταγόνες διαλύματος ιωδίου. Η εμφάνιση άσπρων κηλίδων σημαίνει παρουσία ασκορβικού οξέος.

Ανίχνευση βρωμικού καλίου

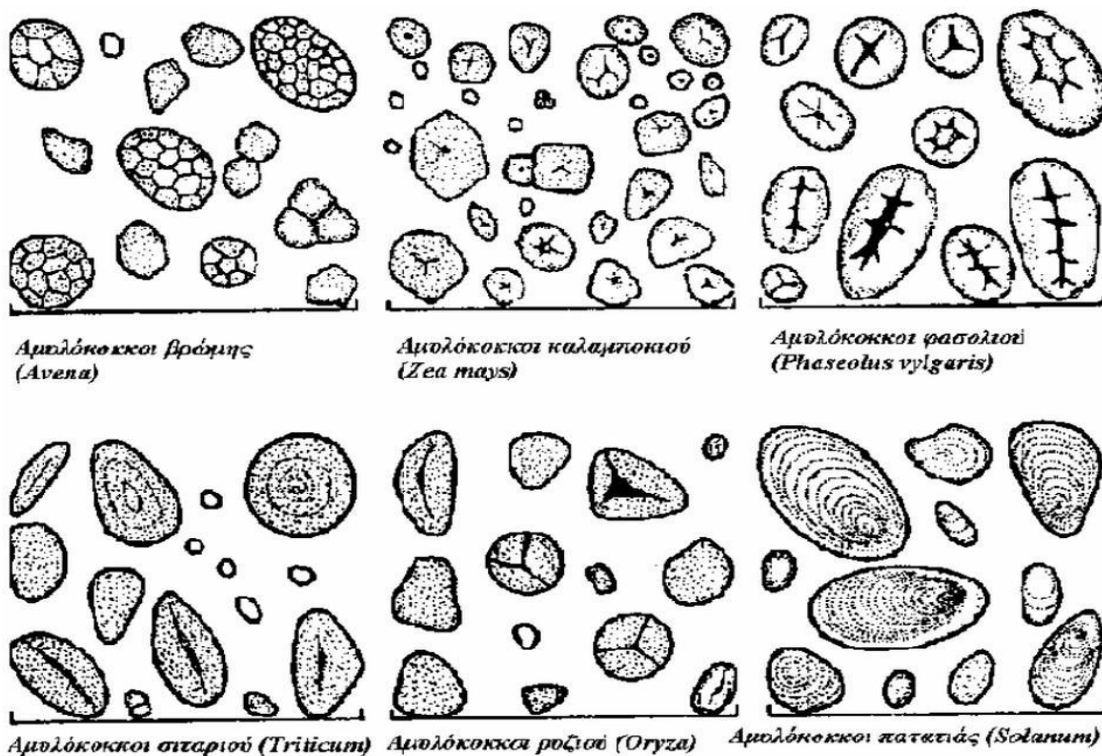
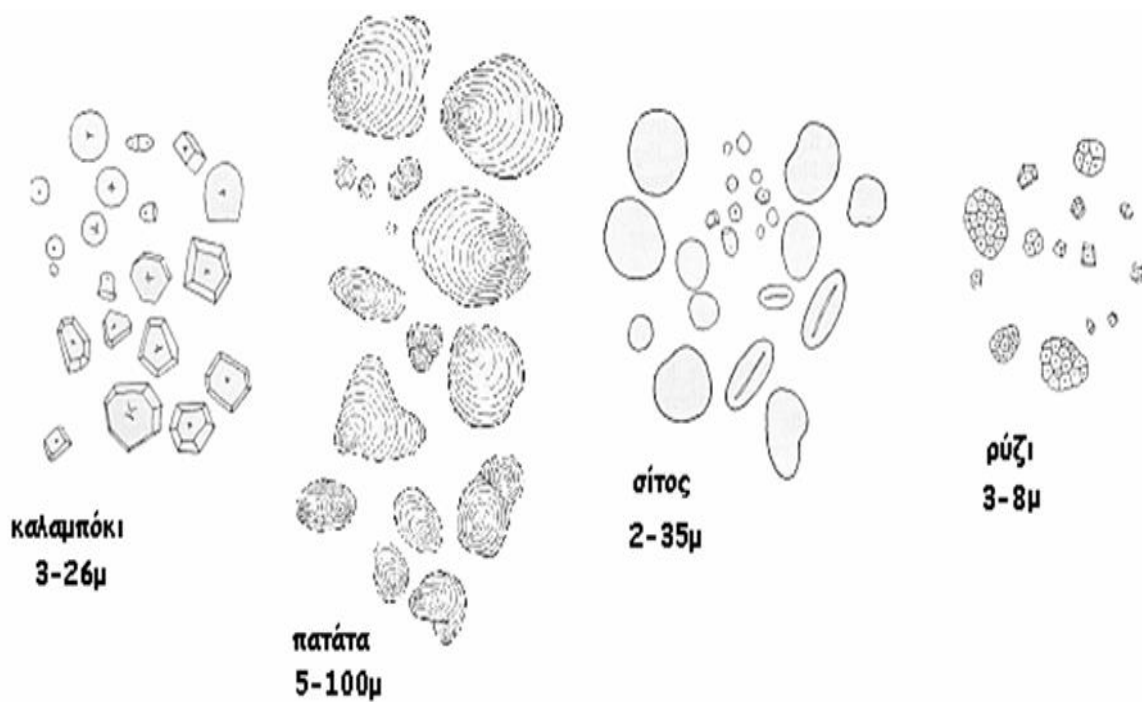
Η ανίχνευση του βρωμικού καλίου στηρίζεται στην οξείδωση του ιωδιούχου ανιόντος σε όξινο περιβάλλον.

Στο δείγμα (peckar) προστίθενται λίγες σταγόνες διαλύματος 10 % KI και λίγες σταγόνες 10 % HCl . Εμφάνιση σκούρων-μελανών κηλίδων δηλώνει την παρουσία βρωμικού καλίου (βρωμικών αλάτων).

Παρατήρηση αμυλοκόκκων στο μικροσκόπιο

Με μικροσκοπική παρατήρηση γίνεται αναγνώριση του αμύλου διαφόρων προελεύσεων.

Μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετείται στο κέντρο μιας αντικειμενοφόρου πλάκας και, αφού διαβραχεί με μία σταγόνα νερού, σκεπάζεται με την καλυπτρίδα. Στη συνέχεια τοποθετείται στο μικροσκόπιο και παρατηρούνται οι αμυλόκοκκοι. Η ταυτοποίηση των αμυλοκόκκων του δείγματος γίνεται σε σύγκριση με πρότυπα δείγματα αμυλόκοκκων είτε με εικόνες διαφόρων αμυλόκοκκων στο μικροσκόπιο.



Σχήμα. Εικόνες από μικροσκόπιο κόκκων αμύλου από διάφορες πηγές.

Βιβλιογραφία

Γεωργόπουλος Θ. Εργαστηριακές ασκήσεις τεχνολογίας και ποιοτικού ελέγχου σιτηρών και αρτοσκευασμάτων. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2010.

Ρηγανάκος Κ. Εργαστηριακή άσκηση αλευριού. Εργαστηριακές ασκήσεις ΕΑΤΤ. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. 2015.

Ρούσσης Ι. α) Εξέταση τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1988, β) Εργαστηριακές ασκήσεις ελέγχου ποιότητας τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2001, γ) Χημεία Τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2019.

Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1991.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 7

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΟΙΝΟΥ

Ιωάννης Ρούσσης



ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ο οίνος είναι αλκοολούχο ποτό που λαμβάνεται με ζύμωση χυμού σταφυλιών (γλεύκος, μούστος).

Σύσταση Οίνου

Ο οίνος είναι υδατο-αλκοολικό διάλυμα διαφόρων ενώσεων.

Τα κύρια συστατικά του οίνου μπορούν να διακριθούν στις παρακάτω κατηγορίες.

Νερό, Αλκοόλη, Άλλες πτητικές ενώσεις, Οργανικά οξέα, Υδατάνθρακες, Αζωτούχες ενώσεις, Φαινολικές ενώσεις, Βιταμίνες, Ανόργανα συστατικά.

ΑΙΘΑΝΟΛΗ

Η συγκέντρωση της αιθανόλης (C_2H_5OH) είναι της τάξης 9-13,5 % Vol ή παραπάνω. Είναι το κύριο προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης. Έχει σ.ζ. 78 °C.

Έχει επίδραση στην ποιότητα, στη συντήρηση και στην εμπορική αξία του οίνου.

Έχει αρκετά δριμεία οσμή. Η αλκοόλη αποτελεί τη βάση για το άρωμα και το μπουκέτο των οίνων.

Η αλκοόλη προσδίδει σύνθετη και ιδιαίτερη γεύση. Η αλκοόλη, μαζί με τα αναγωγικά ζάχαρα και τη γλυκερόλη αποτελούν τα συστατικά με γλυκειά γεύση. Έτσι, μετριάζουν την όξινη γεύση των οξέων και την πικράδα των φαινολικών ενώσεων.

Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε αλκοόλη υπάρχει η εντύπωση ότι οι οίνοι είναι παχείς και πλούσιοι σε στερεό υπόλειμμα.

Η αλκοόλη συμβάλλει στη συντήρηση των οίνων με τις αντιμικροβιακές ιδιότητές της.

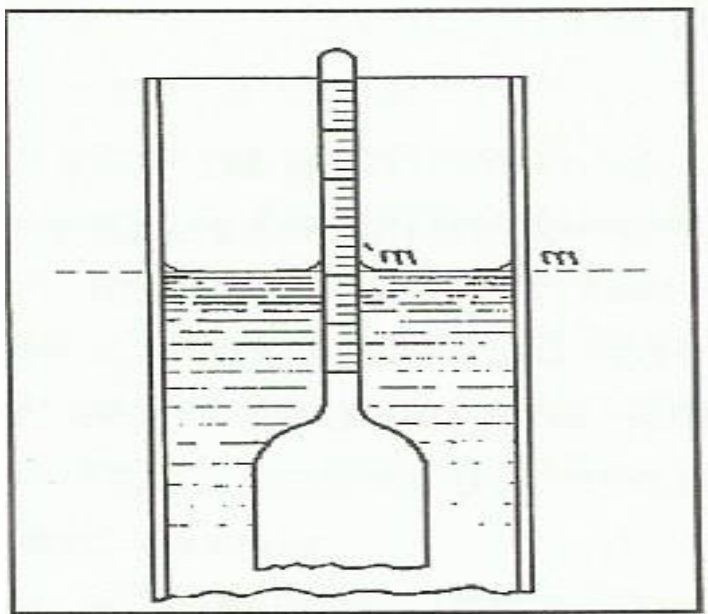
Αρχή μεθόδου προσδιορισμού αλκοόλης

Με απόσταξη λαμβάνεται (σχεδόν αποκλειστικά) μίγμα νερού-αλκοόλης, και μετράται το ειδικό βάρος του μίγματος. Δηλαδή ο αρχικός οίνος μετασχηματίζεται σε μίγμα νερού – αιθανόλης ίσου όγκου, που περιέχει όλη την αλκοόλη του οίνου.

Το ειδικό βάρος μίγματος νερού-αιθανόλης εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε αιθανόλη. Η πυκνότητα της αιθανόλης είναι 0,789 g/cm³.

Με απόσταξη 200 mL οίνου συλλέγονται περίπου 150 mL αποστάγματος.

Για την εξουδετέρωση της οξύτητας του οίνου, για να μη ληφθούν στο απόσταγμα πτητικά οξέα (οξικό, ανθρακικό καιθειώδες), στα 200 mL του οίνου προστίθενται 10-12 mL $Ca(OH)_2$ 10 % w/v ($Ca(OH)_2$ 10 %, 120 g CaO διαλύονται σε ένα λίτρο αποσταγμένο νερό 60-70 °C). Προστίθενται κόκκοι ελαφρόπετρας (πέτρες βρασμού) για παρεμπόδιση του αφρισμού (στους νέους οίνους κυρίως είναι έντονος). Μετά την απόσταξη, γίνεται συμπλήρωση του αποστάγματος με αποσταγμένο νερό στα 200 mL.



Σχήμα. Προσδιορισμός αλκοόλης οίνου, με μέτρηση του ειδικού βάρους με αραιόμετρο αποστάγματος οίνου και ρυθμισμένου στον αρχικό του όγκο.

Ο αλκοολικός τίτλος κατ'όγκο, % vol, ορίζεται ως ο αριθμός των mL άνυδρης αιθανόλης σε 100 mL οίνου στους 20 °C.

Η αλκοόλη, % vol, μετράται στους 20 °C. Γίνεται διόρθωση της αλκοόλης όταν η θερμοκρασία είναι διαφορετική από πίνακες.

Οι οίνοι περιέχουν συνήθως 9,0 – 15,0 % vol.

Πίνακας. Συσχέτιση ειδικού βάρους μίγματος νερού-αλκοόλης με την περιεκτικότητά του σε αλκοόλη.

Πυκνότητα στους 20 °C	Αλκοόλη, % vol
1,00000	0
0,99813	1,3
0,99629	2,5
0,99451	3,8
0,99279	5,0
0,99113	6,2
0,98955	7,5
0,98802	8,7
0,98653	10,0
0,98505	11,2
0,98361	12,4
0,98221	13,6
0,98084	14,8
0,97948	16,1
0,97816	17,3
0,97687	18,5
0,97560	19,7
0,97431	20,9
0,97301	22,1
0,97169	23,3

Πίνακας. Διόρθωση αλκοόλης με τη θερμοκρασία.

Άριθ. L 133/28

Επίσημη Έφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων

14. 5. 82

ΔΙΕΘΝΗΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΣ ΤΙΤΛΟΣ ΣΤΟΥΣ 20 °C

Πίνακας διορθώσεων του φαινομενικού αλκοολικού τίτλου ως προς τη θερμοκρασία

Στόν φαινομενικό αλκοολικό τίτλο στους t °C (άλκοολόμετρο από κοινό γυαλί) προστίθεται ή αφαιρείται η ένδειξη του πίνακα

		Φαινομενικός αλκοολικός τίτλος																
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Θερμοκρασίες (°C)	0	0,76	0,77	0,82	0,87	0,95	1,04	1,16	1,31	1,49	1,70	1,95	2,26	2,62	3,03	3,49	4,02	4,56
	1	0,81	0,83	0,87	0,92	1,00	1,09	1,20	1,35	1,52	1,73	1,97	2,26	2,59	2,97	3,40	3,87	4,36
	2	0,85	0,87	0,92	0,97	1,04	1,13	1,24	1,38	1,54	1,74	1,97	2,24	2,54	2,89	3,29	3,72	4,17
	3	0,88	0,91	0,95	1,00	1,07	1,15	1,26	1,39	1,55	1,73	1,95	2,20	2,48	2,80	3,16	3,55	3,95
	4	0,90	0,92	0,97	1,02	1,09	1,17	1,27	1,40	1,55	1,72	1,92	2,15	2,41	2,71	3,03	3,38	3,75
	5	0,91	0,93	0,98	1,03	1,10	1,17	1,27	1,39	1,53	1,69	1,87	2,08	2,33	2,60	2,89	3,21	3,54
	6	0,92	0,94	0,98	1,02	1,09	1,16	1,25	1,37	1,50	1,65	1,82	2,01	2,23	2,47	2,74	3,02	3,32
	7	0,91	0,93	0,97	1,01	1,07	1,14	1,23	1,33	1,45	1,59	1,75	1,92	2,12	2,34	2,58	2,83	3,10
	8	0,89	0,91	0,94	0,98	1,04	1,11	1,19	1,28	1,39	1,52	1,66	1,82	2,00	2,20	2,42	2,65	2,88
	9	0,86	0,88	0,91	0,95	1,01	1,07	1,14	1,23	1,33	1,44	1,57	1,71	1,87	2,05	2,24	2,44	2,65
	10	0,82	0,84	0,87	0,91	0,96	1,01	1,08	1,16	1,25	1,35	1,47	1,60	1,74	1,89	2,06	2,24	2,43
	11	0,78	0,79	0,82	0,86	0,90	0,95	1,01	1,08	1,16	1,25	1,36	1,47	1,60	1,73	1,88	2,03	2,20
	12	0,72	0,74	0,76	0,79	0,83	0,88	0,93	0,99	1,07	1,15	1,24	1,34	1,44	1,56	1,69	1,82	1,96
	13	0,66	0,67	0,69	0,72	0,76	0,80	0,84	0,90	0,96	1,03	1,11	1,19	1,28	1,38	1,49	1,61	1,73
	14	0,59	0,60	0,62	0,64	0,67	0,71	0,74	0,79	0,85	0,91	0,97	1,04	1,12	1,20	1,29	1,39	1,49
	15	0,51	0,52	0,53	0,55	0,58	0,61	0,64	0,68	0,73	0,77	0,83	0,89	0,95	1,02	1,09	1,16	1,24
	16	0,42	0,43	0,44	0,46	0,48	0,50	0,53	0,56	0,60	0,63	0,67	0,72	0,77	0,82	0,88	0,94	1,00
	17	0,33	0,33	0,34	0,35	0,37	0,39	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,55	0,59	0,62	0,67	0,71	0,75
	18	0,23	0,23	0,23	0,24	0,25	0,26	0,27	0,29	0,31	0,33	0,35	0,37	0,40	0,42	0,45	0,48	0,51
19	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,23	0,24	0,25	
Θερμοκρασίες (°C)	21		0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,19	0,20	0,22	0,23	0,25	0,26
	22		0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32	0,34	0,36	0,37	0,39	0,41	0,44	0,47	0,49	0,52
	23		0,40	0,41	0,42	0,44	0,45	0,47	0,49	0,51	0,54	0,57	0,60	0,63	0,66	0,70	0,74	0,78
	24		0,55	0,56	0,58	0,60	0,62	0,64	0,67	0,70	0,73	0,77	0,81	0,85	0,89	0,94	0,99	1,04
	25		0,69	0,71	0,73	0,76	0,79	0,82	0,85	0,89	0,93	0,97	1,02	1,07	1,13	1,19	1,25	1,31
	26		0,85	0,87	0,90	0,93	0,96	1,00	1,04	1,08	1,13	1,18	1,24	1,30	1,36	1,43	1,50	1,57
	27			1,03	1,07	1,11	1,15	1,19	1,23	1,28	1,34	1,40	1,46	1,53	1,60	1,68	1,76	1,84
	28			1,21	1,25	1,29	1,33	1,38	1,43	1,49	1,55	1,62	1,69	1,77	1,85	1,93	2,02	2,11
	29			1,39	1,43	1,47	1,52	1,58	1,63	1,70	1,76	1,84	1,92	2,01	2,10	2,19	2,29	2,39
	30			1,57	1,61	1,66	1,72	1,78	1,84	1,91	1,98	2,07	2,15	2,25	2,35	2,45	2,56	2,67
	31			1,75	1,80	1,86	1,92	1,98	2,05	2,13	2,21	2,30	2,39	2,49	2,60	2,71	2,83	2,94
	32			1,94	2,00	2,06	2,13	2,20	2,27	2,35	2,44	2,53	2,63	2,74	2,86	2,97	3,09	3,22
	33				2,20	2,27	2,34	2,42	2,50	2,58	2,67	2,77	2,88	2,99	3,12	3,24	3,37	3,51
	34				2,41	2,48	2,56	2,64	2,72	2,81	2,91	3,02	3,13	3,25	3,38	3,51	3,65	3,79
	35				2,62	2,70	2,78	2,86	2,95	3,05	3,16	3,27	3,39	3,51	3,64	3,78	3,93	4,08
	36				2,83	2,91	3,00	3,09	3,19	3,29	3,41	3,53	3,65	3,78	3,91	4,05	4,21	4,37
	37					3,13	3,23	3,33	3,43	3,54	3,65	3,78	3,91	4,04	4,18	4,33	4,49	4,65
	38					3,36	3,47	3,57	3,68	3,79	3,91	4,03	4,17	4,31	4,46	4,61	4,77	4,94
	39					3,59	3,70	3,81	3,93	4,05	4,17	4,30	4,44	4,58	4,74	4,90	5,06	5,23
	40					3,82	3,94	4,06	4,18	4,31	4,44	4,57	4,71	4,86	5,02	5,19	5,36	5,53

ΟΞΥΤΗΤΑ ΚΑΙ ΟΞΕΑ

Ολική η ογκομετρούμενη οξύτητα: το σύνολο των ελεύθερων καρβοξυλομάδων, που είναι σε διάσταση είτε όχι, προσδιορίζεται με ογκομέτρηση με βάση.

Ενεργός οξύτητα: το σύνολο των καρβοξυλομάδων που βρίσκονται σε διάσταση και αντιστοιχεί στο σύνολο των ιόντων υδρογόνου, προσδιορίζεται με πεχάμετρο.

Πτητική οξύτητα: το σύνολο των οξέων της σειράς του οξικού οξέος που βρίσκονται ελεύθερα ή δεσμευμένα. Για τον προσδιορισμό γίνεται απόσταξη με υδρατμούς και ογκομέτρηση με βάση.

Κύρια οξέα οίνου

Οξέα σταφυλιού: Τρυγικό, Μηλικό, Κιτρικό

Οξέα ζυμώσεων: Ηλεκτρικό, Γαλακτικό

Πτητικά ζυμώσεων: Οξικό

Αρχή μεθόδου προσδιορισμού ολικής και πτητικής οξύτητας

Η ολική οξύτητα κατά σύμβαση θεωρείται ότι προκύπτει με εξουδετέρωση των οξέων με άλκαλι σε pH 7. Με δείκτη κυανού της βρωμοθυμόλης η αλλαγή του χρώματος (σε κυανοπράσινο) γίνεται σε pH 7. Με φαινολοφθαλείνη η αλλαγή του χρώματος γίνεται σε pH 8,5-9. Πριν την ογκομέτρηση το CO₂ αφαιρείται με ανάδευση υπό κενό.

Λαμβάνονται 10 mL οίνου, και γίνεται απομάκρυνση του CO₂

Προστίθεται νερό και γίνεται ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH.

1 mL 0,1 N NaOH -----→ 7,5 mg τρυγικού οξέος

Τρυγικό οξύ, COOH-CH (OH)-CH (OH)-COOH

Η ολική οξύτητα εκφράζεται σε g/L ως τρυγικό οξύ.

Ενδεικτικές τιμές 5-8 g/L ως τρυγικό οξύ.

Για την πτητική οξύτητα ο οίνος οξινίζεται με προσθήκη κρυστάλλων τρυγικού οξέος για απελευθέρωση των πτητικών οξέων από τα άλατά τους, και τη συλλογή τους στο απόσταγμα. Στη συνέχεια, με απόσταξη με υδρατμούς θεωρείται ότι παραλαμβάνεται το σύνολο των πτητικών οξέων του οίνου.

Γίνεται ογκομέτρηση του αποστάγματος με διάλυμα NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη.

Στην πτητική οξύτητα δεν πρέπει να περιλαμβάνεται το CO₂ και το SO₂, όπως και το σορβικό οξύ, εάν υπάρχει.

Το CO₂ απομακρύνεται από τον οίνο πριν την απόσταξη με 1-2 min ανάδευση υπό κενό (φιάλη κενού).

Η διόρθωση για το SO₂ γίνεται με προσδιορισμό του, μετά την ογκομέτρηση με το διάλυμα NaOH.

Λαμβάνονται 20 mL οίνου, μετά την απομάκρυνση του CO₂, και προστίθενται περίπου 0,5 g τρυγικού οξέος.

Γίνεται απόσταξη με υδρατμούς και λαμβάνονται τουλάχιστον 250 mL αποστάγματος.

Γίνεται ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη.

1 mL 0,1 N NaOH $\rightarrow$ 6 mg οξικού οξέος

Οξικό οξύ, CH_3COOH

Η πτητική οξύτητα εκφράζεται σε g/L ως οξικό οξύ.

Ενδεικτικές τιμές 0,3-0,8 g/L ως οξικό οξύ.

Μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία.

Λευκοί οίνοι, 1,08 g/L ως οξικό οξύ. Ερυθροί οίνοι, 1,20 g/L ως οξικό οξύ.

ΘΕΙΩΔΗΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ

Ο θειώδης ανυδρίτης είναι το βασικό αντιοξειδωτικό και αντιμικροβιακό που χρησιμοποιείται στην οινοποίηση.

Στον οίνο ο θειώδης ανυδρίτης βρίσκεται ελεύθερος ως SO_2 , SO_3^{2-} , και κυρίως ως HSO_3^- , είτε δεσμευμένος κυρίως με καρβονυλικές ενώσεις.

Υπάρχει φυσιολογικά στον οίνο μέχρι 10 mg/L.

Τα θειώδη προκαλούν αλλεργικές αντιδράσεις, κυρίως σε άτομα με άσθμα. Επίσης, έχουν αρνητική επίδραση στο άρωμα και τη γεύση του οίνου. Έτσι, υπάρχει διεθνώς η τάση για μείωση των επιπέδων που χρησιμοποιείται.

Μέγιστο πρόσληψης θειωδών 0,7 mg ανά Kg βάρους σώματος. Ένα ποτήρι οίνου περιέχει περίπου 10 mg θειώδη. Οι δοκιμαστές αντιλαμβάνονται τον θειώδη ανυδρίτη στα 20-30 mg/L. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή νομοθεσία στους ερυθρούς οίνους το μέγιστο είναι 160 mg/L, και στους λευκούς οίνους το μέγιστο είναι 210 mg/L. Στην ετικέτα της φιάλης αναγράφεται υποχρεωτικά Περιέχει θειώδη, εάν η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από 10 mg/L.

Αρχή μεθόδου προσδιορισμού θειώδη ανυδρίτη

Ο προσδιορισμός του θειώδη ανυδρίτη στον οίνο βασίζεται στην οξείδωση του από το ιώδιο. Η αντίδραση γίνεται σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, καθόσον σε pH ίσο ή μεγαλύτερο από 3, το ιώδιο οξειδώνει και άλλα αναγωγικά συστατικά του οίνου, όπως πολυφαινόλες, σάκχαρα και αλδεΐδες.

Έτσι, μετά από προσθήκη θεικού οξέος στον οίνο, με ογκομέτρηση με διάλυμα ιωδίου και δείκτη άμυλο προσδιορίζεται ο ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης.

Για τον προσδιορισμό του ολικού θειώδη ανυδρίτη, στον οίνο προστίθεται διάλυμα KOH για μεταβολή του pH σε ισχυρά αλκαλικό (pH οίνου περίπου 3,4) και αποδέσμευση του θειώδη ανυδρίτη που είναι δεσμευμένος, κυρίως με ακεταλδεΐδη. Στη συνέχεια γίνεται προσδιορισμός του θειώδη ανυδρίτη, ελεύθερου και δεσμευμένου (δηλαδή του ολικού), με οξίνιση και ογκομέτρηση με διάλυμα ιωδίου, όπως και για τον ελεύθερο θειώδη ανυδρίτη.

Ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης

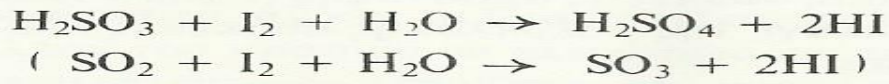
Σε 50 mL οίνου προστίθενται 5 mL θεικού οξέος 25 % v/v.

Γίνεται ογκομέτρηση με 0,01 N J_2 και δείκτη άμυλο.

1 mL 0,01 N $\text{J}_2 \rightarrow$ 0,32 mg SO_2

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg/L SO_2

Αντιδράσεις



Ολικός θειώδης ανυδρίτης

Σε 25 mL 1 N KOH προστίθενται 50 mL οίνου και υπάρχει παραμονή για 15 min. Ο δεσμευμένος θειώδης ανυδρίτης με καρβονυλικές ενώσεις απελευθερώνεται.

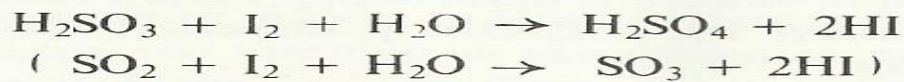
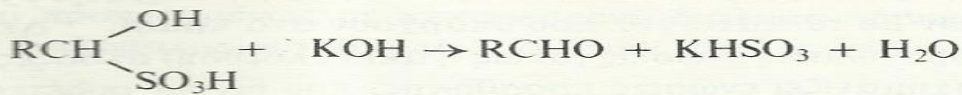
Ακολουθεί προσθήκη 10 mL θειικού οξέος 25 % v/v.

Γίνεται ογκομέτρηση με 0,01 N J₂ και δείκτη άμυλο.

1 mL 0,01 N J₂ → 0,32 mg SO₂

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg/L SO₂

Αντιδράσεις



Επειδή συστατικά του οίνου οξειδώνονται από το ιώδιο σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, όταν χρειάζεται ακρίβεια, σωστό είναι να γίνεται διόρθωση.

Για τη διόρθωση, στον οίνο γίνεται προσθήκη διαλύματος ακεταλδεϋδης για δέσμευση του ελεύθερου θειώδης ανυδρίτη.

Μετά από 30 min ακολουθεί η πορεία οξίνισης με θειικό οξύ και ογκομέτρησης με διάλυμα ιωδίου όπως στην περίπτωση του ελεύθερου θειώδους.

Έτσι, με αυτή τη διαδικασία οξειδώνονται από το ιώδιο όλα τα άλλα συστατικά που μπορούν να οξειδωθούν σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, αλλά όχι το ελεύθερο θειώδες καθώς έχει δεσμευτεί από την ακεταλδεϋδη.

Τα mL του διαλύματος ιωδίου που καταναλώνονται, αφαιρούνται από αυτά που καταναλώνονται χωρίς την προσθήκη διαλύματος ακεταλδεϋδης, τόσο για τη διόρθωση του ελεύθερου θειώδους όσο και για τη διόρθωση του ολικού θειώδους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προσδιορισμός Αλκοόλης

Σε φιάλη αποστακτικής συσκευής φέρονται 200 mL οίνου, και προστίθενται 10 mL εναιωρήματος 2 M Ca(OH)_2 και πέτρες βρασμού. Ακολουθεί απόσταξη και συλλέγονται περίπου 150 mL αποστάγματος.

Με αποσταγμένο νερό γίνεται συμπλήρωση στα 200 mL (αρχικός όγκος οίνου).

Με αλκοολόμετρο μετράται το ποσοστό της αλκοόλης, και με θερμομέτρο η θερμοκρασία.

Γίνεται διόρθωση με αναγωγή στους 20 °C με βάση πίνακες.

Ο αλκοολικός τίτλος κατ'όγκο, % vol, ορίζεται ο αριθμός των mL άνυδρης αιθανόλης σε 100 mL οίνου στους 20 °C.

Προσδιορισμός Ολικής ή Ογκομετρούμενης Οξύτητας

Ποσότητα του δείγματος οίνου απαερώνεται με αντλία κενού, είτε με ελαφριά θέρμανση είτε με λουτρό υπερήχων.

Στη συνέχεια, σε κωνική φιάλη φέρονται 10 mL απαερωμένου οίνου, περίπου 30 mL απεσταγμένου νερού και 1 mL διαλύματος κυανού της βρωμοθυμόλης (δείκτης).

Ακολουθεί ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH, μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει κυανοπράσινη χροιά.

Το αποτέλεσμα σε g/L τρυγικού οξέος υπολογίζεται με βάση το ότι

1 mL 0,1 N NaOH ισοδυναμεί με 7,5 mg τρυγικού οξέος.

Προσδιορισμός Πτητικής Οξύτητας

Ποσότητα του δείγματος οίνου απαερώνεται με αντλία κενού.

Στη συνέχεια, σε φιάλη αποστακτικής συσκευής φέρονται 20 mL απαερωμένου οίνου, και προστίθενται 0,5 g κρυσταλλικού τρυγικού οξέος.

Ακολουθεί απόσταξη και συλλέγονται τουλάχιστον 250 mL αποστάγματος.

Στη συνέχεια γίνεται ογκομέτρηση με 0,1 N NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη.

Το αποτέλεσμα σε g/L οξικού οξέος υπολογίζεται με βάση το ότι

1 mL 0,1 N NaOH ισοδυναμεί με 6 mg οξικού οξέος.

Για τη διόρθωση της πτητικής οξύτητας από το θειώδη ανυδρίτη ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία (ΘΑ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΕΙ).

Μετά την ογκομέτρηση με NaOH 0,1N και δείκτη φαινολοφθαλείνη, προστίθενται στην κωνική φιάλη 5 σταγόνες αμύλου και 1 σταγόνα διαλύματος H_2SO_4 25% για να γίνει πλήρης αποχρωματισμός. Στη συνέχεια γίνεται ογκομέτρηση με I_2 0,01 N μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει κυανό χρώμα.

Η διορθωμένη Πτητική Οξύτητα σε g/L, ως οξικό οξύ προκύπτει από τη σχέση

Πτητική οξύτητα = $[\alpha - (\beta/10)] \times 0,3$

όπου α τα ml NaOH 0,1N και β τα ml I_2 0,01 N.

Γενικά, για τη διόρθωση της πτητικής οξύτητας από τον θειώδη ανυδρίτη συχνά ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία (ΔΕΝ ΘΑ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΕΙ).

Μετά την ογκομέτρηση με το NaOH (με κατανάλωση έστω α mL), προστίθενται 4 σταγόνες 4 φορές

αραιωμένου πυκνού HCL οξέος (ή 1 σταγόνα π. HCL οξέος) και μερικοί κρύσταλλοι KJ. Ακολουθεί ογκομέτρηση του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη με 0,005 M ιωδίου (με κατανάλωση, έστω β mL). Στη συνέχεια προστίθεται κορεσμένο διάλυμα βόρακα (βορικού νατρίου), μέχρι να επανεμφανιστεί το ροζ χρώμα. Ακολουθεί ογκομέτρηση του δεσμευμένου θειώδη ανυδρίτη με 0,005 M ιωδίου (με κατανάλωση, έστω γ mL).

Η διορθωμένη Πτητική Οξύτητα σε g/L, ως οξικό οξύ προκύπτει από τη σχέση

Πτητική Οξύτητα = $0,300 (\alpha - 0,1 \beta - 0,05 \gamma)$.

Προσδιορισμός Θειώδη Ανυδρίτη

Ελεύθερο θειώδες

Σε κωνική φιάλη φέρονται 25 mL οίνου, και προστίθενται 2,5 mL 25 % v/v θεικού οξέος. Ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα ιωδίου 0,01 N και δείκτη άμυλο, μέχρι να εμφανιστεί κυανή χροιά που διατηρείται για 20-30 sec.

Το αποτέλεσμα σε mg/L SO₂ υπολογίζεται με βάση το ότι 1 mL 0,01 N J₂ ισοδυναμεί με 0,32 mg SO₂.

Για τη διόρθωση του θειώδη ανυδρίτη ακολουθείται η παρακάτω πειραματική πορεία (ΘΑ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΕΙ).

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη φέρονται 50 mL οίνου, 2 mL αμύλου και 5 mL διαλύματος ακεταλδεΐδης 7 gr/L. Η κωνική φιάλη κλείνεται με πώμα και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30min.

Στη συνέχεια προστίθεται στην κωνική φιάλη 1,2 mL διαλύματος 25% w/v H₂SO₄ και ακολουθεί ογκομέτρηση με 0,01 N I₂ και δείκτη άμυλο.

Για την διόρθωση αφαιρείται η τιμή $12,8 \times \alpha / 2$ (όπου α τα mL I₂ 0,01N) από την τιμή του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη.

Ολικό θειώδες

Σε κωνική φιάλη φέρονται 25 mL οίνου και 12,5 mL διαλύματος 1 N KOH. Γίνεται ανακίνηση και ακολουθεί παραμονή για 10 min.

Στη συνέχεια προστίθενται 5 mL 25 % v/v θεικού οξέος, και γίνεται ογκομέτρηση με διάλυμα ιωδίου 0,01 N και δείκτη άμυλο, μέχρι να εμφανιστεί κυανή χροιά που διατηρείται για 20-30 sec.

Το αποτέλεσμα σε mg/L SO₂ υπολογίζεται με βάση το ότι 1 mL 0,01 N J₂ ισοδυναμεί με 0,32 mg SO₂.

Βιβλιογραφία

International Organization of Vine and Wine. Compendium of International Methods of Wines and Musts Analysis. Vol. 1 and Vol. 2.

Σουφλερός Ε.Η. Οίνος και αποστάγματα. Μέθοδοι ανάλυσης. Θεσσαλονίκη 1997.

Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 8

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

Ιωάννης Ρούσσης, Αναστασία Μπαδέκα

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στις λιπαρές ύλες περιλαμβάνονται τα έλαια και τα λίπη. Έλαια ονομάζονται οι λιπαρές ύλες που έχουν ελαιώδη υφή (είναι υγρά) στους 20 °C. Αντίθετα λίπη ονομάζονται αυτές που έχουν υφή στερεά ή αλοιφώδη και είναι ομοιογενή σε όλη τη μάζα.

Υπάρχουν σχεδόν αυτούσιες λιπαρές ύλες, όπως τα διάφορα έλαια (ελαιόλαδο, σπορέλαιο, λίπη διαφόρων προελεύσεων. Επιπλέον, υπάρχουν τρόφιμα που περιέχουν πολύ υψηλό ποσοστό λίπους, όπως το βούτυρο και το κακάο.

Στην ανάλυση των λιπαρών υλών περιλαμβάνονται ποσοτικός προσδιορισμός του λίπους, αναλύσεις που σχετίζονται με τη σύστασή τους, αναλύσεις που σχετίζονται με την ποιότητα-αλλοίωσή του, όπως και αναλύσεις που σχετίζονται με την αυθεντικότητά/γνησιότητά τους.

Λίπος στην ανάλυση των τροφίμων λέγεται το μη πτητικό εκχύλισμα που λαμβάνεται με απόλυτο αιθέρα από άνυδρο δείγμα. Δηλαδή όλα τα αιθεροδιαλυτά μη πτητικά στους 105°C συστατικά των τροφίμων χαρακτηρίζονται συμβατικά ως λίπος.

Η ανάγκη του συμβατικού αυτού ορισμού του λίπους σε αντίθεση με το πραγματικό λίπος που ορίζεται χημικά ως μείγμα εστέρων της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα (γλυκερίδια) προέκυψε για λόγους τεχνικής ευκολίας του προσδιορισμού. Το συμβατικό λίπος (συνολικό αιθερικό εκχύλισμα) προσεγγίζει πρακτικά το πραγματικό λίπος (γλυκερίδια) λόγω της μικρής συνήθως περιεκτικότητας των φυσικών προϊόντων σε άλλα αιθεροδιαλυτά συστατικά.

Τα αιθεροδιαλυτά συστατικά ή αυτά που εκχυλίζονται και με άλλο μη πολικό διαλύτη (πετρελαϊκός αιθέρας, βενζόλιο, χλωροφόρμιο κλπ.) που προέρχονται από φυσικές, ζωικές ή φυτικές ύλες χαρακτηρίζονται ειδικότερα με τον όρο λιπίδια.

Ποσοτικός προσδιορισμός του λίπους

Ο προσδιορισμός του λίπους στα τρόφιμα, εκτός του ότι μας δίνει την περιεκτικότητα των τροφίμων σε μία από τις τρεις θεμελιώδεις ύλες διατροφής του ανθρώπου, αποτελεί επίσης σημαντικό αναλυτικό μέσο ελέγχου της ποιότητας και γνησιότητας πολλών τροφίμων (γάλα, τυρί κλπ.) ή και βιομηχανικών πρώτων υλών (ελαιούχοι σπόροι κ.ά.).

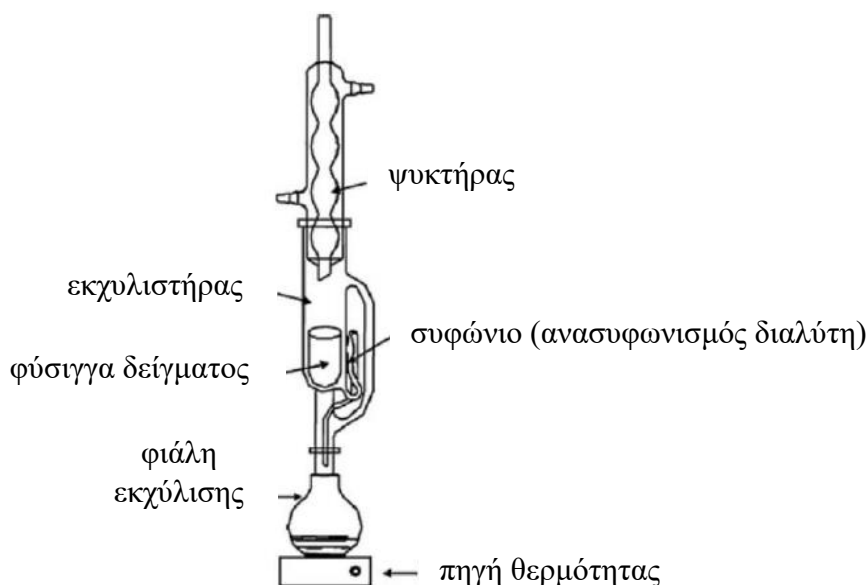
Το αποτέλεσμα της περιεκτικότητας των τροφίμων σε λίπος δίνεται είτε επί του δείγματος "ως έχει" είτε "επί ξηρού" προς έκφραση της περιεκτικότητας ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία (π.χ. τυρί κ.ά.).

Οι κυρίως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

1. Μέθοδοι εκχύλισης (σταθμικές μέθοδοι): Κατ' αυτές το λίπος παραλαμβάνεται με συστηματική εκχύλιση ξηράς ύλης.
2. Μέθοδοι ανατάραξης (σταθμικές μέθοδοι): Κατ' αυτές το λίπος παραλαμβάνεται με ανατάραξη με κατάλληλο διαλύτη.
3. Μέθοδοι φυγοκέντρωσης (ογκομετρικές μέθοδοι).

Εκχύλιση κατά Soxhlet (συσκευής διακοπτόμενης εκχύλισης κατά Soxhlet)

Ο προσδιορισμός του λίπους με εκχύλιση με τη συσκευή Soxhlet αποτελεί τη γενικότερα χρησιμοποιούμενη μέθοδο. Η μέθοδος βασίζεται στη συνεχώς επαναλαμβανόμενη εκχύλιση του προξηραθέντος δείγματος μέχρι πλήρους απολίπανσής του με απόλυτο αιθέρα ή πετρελαϊκό αιθέρα, απομάκρυνση του διαλύτη και ζύγιση του υπολείμματος λίπους.



Σχήμα: Συσκευή Soxhlet με φύσιγγα.

Το δείγμα (λεπτόκοκκο ή αλεσμένο) τοποθετείται στη φύσιγγα ξηρό. Η ξήρανση (105°C ή χαμηλότερα) του δείγματος πριν την εκχύλιση επιβάλλεται διότι η υγρασία αφενός θα

δυσχέραινε την εκχύλιση, ως προστατευτικό στρώμα αδιαπέραστο στο διαλύτη και επίσης η παρουσία της στο αιθερικό εκχύλισμα θα δυσχέραινε την τελική ξήρανση του λίπους. Ακόμη θα προκαλούσε τη διαλυτοποίηση και υδατοδιαλυτών συστατικών (π.χ. άλατα) του δείγματος που θα συμπροσδιορίζονταν ως λίπος. Για την εκχύλιση επιβάλλεται η χρήση απόλυτου αιθέρα αφενός για αποφυγή παρουσίας υγρασίας και αλκοόλης (διαφοροποίηση διαλυτικής του ικανότητας) και επίσης για απαλλαγή από υπεροξειδία (θα προκαλείτο κατά την τελική ξήρανση έκρηξη λόγω βίαιας αποσύνθεσής τους). Η τελική ξήρανση σε πολυακόρεστα λίπη ή έλαια (π.χ. ιχθυέλαια, ξηραϊνόμενα σπορέλαια) γίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα ή υπό ελαττωμένη πίεση προς αποφυγή πρόσληψης υπό των διπλών δεσμών του λίπους ατμοσφαιρικού οργάνου και αύξηση του βάρους του υπολείμματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις η παρουσία πρωτεϊνών όπως και η μεγάλη αναλογία σακχάρων στο δείγμα εμποδίζουν την πλήρη εκχύλιση του λίπους. Στις περιπτώσεις αυτές ο προσδιορισμός γίνεται με όξινη ή αλκαλική προκατεργασία, εξουδετέρωση, ξήρανση και κατόπιν εκχύλιση ή καλύτερα με μέθοδο ανατάραξης.

Χημικές μέθοδοι ανάλυσης/χαρακτηρισμού λιπαρών υλών

Εκτός του ποσοτικού προσδιορισμού του λίπους στην ανάλυση των τροφίμων ενδιαφέρει η σύσταση του λίπους, όπως παράδειγμα για τον έλεγχο ταυτότητας, νόθευσης ή αλλοίωσης των διαφόρων λιπών και ελαίων. Η ανάλυση αυτή γίνεται με φυσικές και χημικές μεθόδους κλασικές και νεότερες. Στις νεότερες μεθόδους η ανάλυση αναφέρεται ευθέως στη σύσταση των λιπαρών υλών ενώ στις κλασικές αναφέρεται σε φυσικές και χημικές ιδιότητές τους και έτσι έμμεσα στη σύστασή της.

Στις χημικές μεθόδους ανάλυσης εμπίπτουν και ο προσδιορισμός της οξύτητας και η αποτίμηση της οξειδωσης της λιπαρής ύλης, που αναφέρονται παραπάνω.

Οι χημικές μέθοδοι, κύρια κλασικές, βασίζονται στον προσδιορισμό χαρακτηριστικών αριθμών ή σταθερών.

Οι προσδιορισμοί (μετρήσεις) γίνονται σε καθαρό δείγμα, δηλαδή σε λίπος που έχει τακεί (60°C) και διηθηθεί (ξηρός πτυχωτός ηθμός) ή σε έλαιο διαυγές (διήθηση με ξηρό πτυχωτό ηθμό). Εφαρμόζονται σε απομονωμένο λίπος λιπαρού προϊόντος (π.χ. σοκολάτα). Η απομόνωση γίνεται σε μία από τις σταθμικές μεθόδους προσδιορισμού του λίπους.

Οι χημικές σταθερές μπορούν να καταταχθούν σε εξής κατηγορίες, όπως οι παρακάτω.

α) σταθερές που οφείλονται γενικά στα λιπαρά οξέα, όπως η οξύτητα και ο αριθμός σαπωνοποίησης.

β) σταθερές που οφείλονται στα ακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως ο αριθμός ιωδίου.

Οξύτητα

Εκφράζεται ως αριθμός οξύτητας είτε ως βαθμός οξύτητας και προσδιορίζεται όπως έχει αναφερθεί. Οφείλεται στα ελεύθερα λιπαρά οξέα.

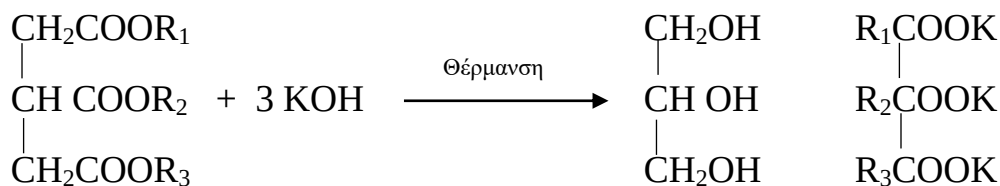
Η οξύτητα εκφράζει την περιεκτικότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων που υπάρχουν στις λιπαρές ύλες. Αποτελεί ένδειξη υδρόλυσης κατά την αποθήκευση ή τη θέρμανσή τους. Έτσι, είναι μέτρο υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων, και κατά συνέπεια κριτήριο αλλοίωσης των λιπαρών υλών.

Ο προσδιορισμός της οξύτητας σε έλαιο παρουσιάζεται στην εργαστηριακή άσκηση του ελαιολάδου.

Αριθμός σαπωνοποίησης

Οφείλεται στα ελεύθερα και ενωμένα λιπαρά οξέα και ορίζεται ως ο αριθμός των mg KOH που απαιτούνται για πλήρη σαπωνοποίηση 1g λίπους ή ελαίου.

Για τον προσδιορισμό διηθημένο λίπος ή έλαιο σαπωνοποιείται με αλκοολικό διάλυμα KOH (κάθετος αεροψυκτήρας, θέρμανση σε υδατόλουτρο) και ογκομετρείται η περίσσεια του αλκάλειος με HCl και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη. Έτσι προσδιορίζεται η ποσότητα του αλκάλειος που δεσμεύεται από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και από αυτά που προκύπτουν από την σαπωνοποίηση.



Όσο σε μεγαλύτερο βαθμό περιέχει ένα λίπος οξέα με μικρό μοριακό βάρος τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός σαπωνοποίησης. Έτσι το λίπος του βουτύρου, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε κατώτερα λιπαρά οξέα παρουσιάζει μεγαλύτερο αριθμό σαπωνοποίησης απ' όλα σχεδόν τα άλλα λίπη και έλαια.

Στα φυσικά λίπη και έλαια τόσο η περιεκτικότητα σε μονο-, διγλυκερίδια και ασαπωνοποίητα συστατικά (ελαττώνουν τον Α.Σ.) όσο και η οξύτητά τους (αυξάνει τον Α.Σ.) είναι μικρή και κατά συνέπεια ο αριθμός σαπωνοποίησης πρακτικά δίνει το μέτρο του μέσου μοριακού βάρους των τριγλυκεριδίων ή το μέσο μοριακό βάρος των λιπαρών οξέων. Σε μείγμα καθαρών τριγλυκεριδίων το MB της είναι $\text{MB}_T = (3 \times 56108 : \text{Α.Σ.})$ και το μέσο MB των λιπαρών οξέων τους $\text{MB}_O = (56108 : \text{Α.Σ.}) - 12,67$, όπου 56108 το MB του KOH (mg) και 12,67 το 1/3 του αθροίσματος των ατομικών βαρών του "HC-C-CH".

Αριθμός ιωδίου (A.I.)

Ο αριθμός ιωδίου εκφράζει το βαθμό ακορεστότητας και επιτρέπει τον έλεγχο της γνησιότητας λιπών και ελαίων. Το ελαιόλαδο έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα

λιπαρά οξέα (σχεδόν αποκλειστικά ελαιικό οξύ), ενώ το αραβοσιτέλειο και άλλα σπορέλαια είναι πολύ πλουσιότερο σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (σχεδόν αποκλειστικά λινελαιικό οξύ). Τα ζωικά λίπη είναι πλούσια σε κορεσμένα λιπαρά οξέα.

Αριθμός ιωδίου (Α.Ι.) ορίζεται ως το % ποσοστό του αλογόνου, εκφρασμένο σε ιώδιο, που απαιτείται για κορεσμό των ακόρεστων λιπαρών οξέων μιας λιπαρής ύλης. Με το ιώδιο κορένονται όλοι οι διπλοί δεσμοί που υπάρχουν. Έτσι, ο αριθμός ιωδίου είναι ανάλογος του αριθμού των διπλών δεσμών.

Τα διάφορα ακόρεστα οξέα, ανάλογα με τον αριθμό των διπλών δεσμών προσλαμβάνουν διάφορο αριθμό ατόμων αλογόνου. Παράδειγμα το ελαιικό οξύ προσλαμβάνει δύο άτομα αλογόνου (Α.Ι. 89,96) και το λινελαιικό οξύ τέσσερα (Α.Ι. 181,22).

Σημειώνεται ότι με τον Α.Ι. προσδιορίζονται όλοι οι δ.δ. που υπάρχουν.

Για τον προσδιορισμό του Α.Ι. εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι (V. H₂O₂, Hanus, Wijs και άλλες). Κατά την πιο συνήθη, Hanus, σε ποσότητα λιπαρής ύλης (συνήθως 0,2-0,25g) προστίθενται χλωροφόρμιο και αντιδραστήριο αριθμού ιωδίου ($J_2 + CH_3COOH + Br_2$). Μετά παραμονή 30min προστίθεται KJ 10% και ογκομετράται η περίσσεια του ιωδίου με $Na_2S_2O_3$.

Φθορισμός εδωδιμων ελαίων

Τα εδωδιμα έλαια (ελαιόλαδο, σπορέλαια) έχουν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες (απορρόφηση, φθορισμός) που αποδίδονται σε ενώσεις τους όπως χλωροφύλλη, β-καροτένιο και άλλες. Οι ιδιότητες αυτές χρησιμοποιούνται στην αναγνώριση και χαρακτηρισμό των διαφόρων τύπων ελαίων.

Στο φάσμα του έξτρα παρθένου ελαιόλαδου (λαμβάνεται χωρίς θερμική κατεργασία) δεν παρατηρείται φθορισμός στα 470 nm. Αυτό αποδίδεται στην απουσία προϊόντων οξείδωσης λιπαρών οξέων. Εκτός από την κατεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες, επίσης το ελαιόλαδο περιέχει υψηλά επίπεδα φυσικών αντιοξειδωτικών (πολυφαινόλες, καροτένια) που το προστατεύουν από οξειδωτική υποβάθμιση. Στο φάσμα του έξτρα παρθένου ελαιόλαδου παρατηρείται σαφής κορυφή φθορισμού της χλωροφύλλης.

Από την άλλη πλευρά, τα σπορέλαια παρουσιάζουν, σε διάφορους βαθμούς, σαφή φθορισμό στα περίπου 470 nm, που είναι δείκτης υπεροξειδίων που προκύπτουν από την οξείδωση λιπαρών οξέων. Οξείδωση συμβαίνει καθόσον αυτά τα έλαια και κατεργάζονται θερμικά και περιέχουν χαμηλότερα επίπεδα αντιοξειδωτικών. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τα σπορέλαια λιγότερο κατάλληλα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στο φάσμα απορρόφησης έξτρα παρθένου ελαιόλαδου τα μέγιστα απορρόφησης είναι στην ερυθρή ζώνη στα περίπου 660-670 nm, και στην κυανή ζώνη κάτω από τα 500 nm. Η απορρόφηση του ελαιόλαδου οφείλεται στα καροτενοειδή και στην χλωροφύλλη. Στην πορεία, με τις κατεργασίες, ο φθορισμός της χλωροφύλλης μειώνεται, ενώ εμφανίζεται το σήμα της παρουσίας υπεροξειδίων που προκύπτουν με θερμική αποικοδόμηση λιπαρών οξέων.

Η ζώνη φθορισμού του ηλιελαίου με κορυφές στα 464 nm και 476 nm πιθανόν οφείλεται σε προϊόντα οξειδωσης (αποικοδόμησης) πολυακόρεστων λιπαρών οξέων στο έλαιο.

Η ζώνη φθορισμού του αραβοσιτελαίου με κορυφή στα 464 nm πιθανόν οφείλεται σε προϊόντα οξειδωσης (υποβάθμισης) πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που βρίσκονται στο έλαιο. Η ζώνη φθορισμού με κορυφή στα 520 nm επίσης ενδεχομένως σχετίζεται με θερμική αποικοδόμηση λιπαρών οξέων είτε να σχετίζεται με την παρουσία ριβοφλαβίνης.

Η ζώνη φθορισμού του σογιέλαιου με κορυφή στα 477 nm πιθανόν οφείλεται σε προϊόντα οξειδωσης (υποβάθμισης) πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που υπάρχουν στο έλαιο. Η ζώνη φθορισμού με κορυφή στα 533 nm επίσης ενδεχομένως σχετίζεται με θερμική αποικοδόμηση λιπαρών οξέων είτε να σχετίζεται με την παρουσία ισοφλαβονών.

Η ζώνη φθορισμού του σθισαμέλαιου με κορυφή στα 475 nm πιθανόν οφείλεται στα προϊόντα οξειδωσης. Η ζώνη φθορισμού με κορυφή στα 533 nm επίσης ενδεχομένως σχετίζεται με θερμική αποικοδόμηση λιπαρών οξέων είτε να σχετίζεται με την παρουσία ριβοφλαβίνης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προσδιορισμός ολικού λίπους με τη μέθοδο Soxhlet

5 g δείγματος (λεπτοαλεσμένο) μεταφέρονται σε φύσιγγα και σκεπάζεται με βαμβάκι (αποφυγή απώλειας του δείγματος). Η φύσιγγα τοποθετείται στη συσκευή εκχύλισης η οποία προσαρμόζεται στη προζυγισμένη σφαιρική. Στη συνέχεια προστίθεται ορισμένη ποσότητα πετρελαϊκού αιθέρα. Η ποσότητα του διαλύτη πρέπει να είναι τόση όσο να καλύπτει 1,5 φορές το όγκο του εκχυλιστήρα (μία φορά υπερχειλίση και προσθήκη διαλύτη έως τη μέση του εκχυλιστήρα).

Στο πάνω μέρος του εκχυλιστήρα τοποθετείται ο ψυκτήρας και αφού εξασφαλιστεί η ψύξη ακολουθεί θέρμανση και εκχύλιση του λίπους για 4-6 ώρες (ανάλογα με το δείγμα).

Σημειώνεται ότι η θέρμανση πρέπει να είναι χαμηλή έτσι ώστε ο βρασμός του διαλύτη στη σφαιρική να είναι ήπιος για να μην υπάρξει απώλεια του διαλύτη από το επάνω άκρο του ψυκτήρα.

Μετά το πέρας του κατάλληλου χρόνου διακόπτεται η θέρμανση, αφήνεται η διάταξη να ψυχθεί και ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη με περιστροφικό εξατμιστήρα κενού.

Στη συνέχεια η σφαιρική φιάλη αφήνεται σε πυριαντήριο στους 105°C τουλάχιστον για μία ώρα και όταν η θερμοκρασία της φιάλης φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος ζυγίζεται.

Από τη διαφορά βάρους της σφαιρικής μετά την εκχύλιση και πριν την εκχύλιση υπολογίζεται το % ποσοστό λίπους του δείγματος

$$\% \text{ λίπος} = \frac{[(\text{βάρος σφαιρικής μετά την εκχύλιση} - \text{βάρος σφαιρικής πριν την εκχύλιση}) \times 100]}{5}$$

Αριθμός σαπωνοποίησης

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη ζυγίζονται 1-2 (0,5-1) g ελαίου ή λίπους, και προστίθενται 25 (12,5 ή 25) mL αλκοολικού διαλύματος 0,5 N KOH όπως και πέτρες βρασμού. Για σαπωνοποίηση του δείγματος, η φιάλη τοποθετείται σε ζέον υδατόλουτρο με κάθετο ψυκτήρα για 1 h, με συχνή ανακίνηση.

Ακολουθεί ογκομέτρηση της περίσσειας του KOH με 0,5 N HCl και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη.

Παράλληλα γίνεται και λευκός προσδιορισμός, δηλαδή με προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων, χωρίς δείγμα και επιτέλεση της ίδιας όπως παραπάνω πορείας.

Ο αριθμός σαπωνοποίησης (Α.Σ.) υπολογίζεται από τη σχέση

$$\text{Α.Σ.} = \{28,05 (\alpha - \beta)\} / \text{βάρος δείγματος σε g}$$

Αριθμός ιωδίου

Σε κωνική φιάλη με εσφυρισμένο πόμα διαλύονται 0,2-0,25 g λαδιού με την προσθήκη 10 mL χλωροφορμίου (η ποσότητα του λαδιού που ζυγίζεται είναι αντίστροφα ανάλογη του αναμενόμενου αριθμού ιωδίου). Στην κωνική φιάλη προστίθενται, με χρήση προχοΐδας, 25 mL του ειδικού διαλύματος ιωδίου, η φιάλη πωματίζεται και αφήνεται στο σκοτάδι για 30 min με ενδιάμεσες ανακινήσεις. Στη συνέχεια, προστίθενται 15 mL διαλύματος KI 10 %, και η περίσσεια του ιωδίου ογκομετρείται με διάλυμα 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ώσπου να εξαφανιστεί σχεδόν το κίτρινο χρώμα του ιωδίου. Προς το τέλος της ογκομέτρησης προστίθεται δείκτης άμυλο και η προσθήκη $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ συνεχίζεται ώσπου να εξαφανιστεί τελείως το κυανού χρώμα. Ταυτόχρονα γίνεται και ο λευκός προσδιορισμός.

Ο αριθμός ιωδίου (Α.Ι.) υπολογίζεται από τη σχέση

$$\text{Α.Ι.} = [(\alpha - \beta) \chi N \chi 12,69] / \text{βάρος δείγματος}$$

Όπου α είναι ο αριθμός των mL του 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκαν στον λευκό προσδιορισμό, β ο αριθμός των mL του 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκαν κατά τον προσδιορισμό του δείγματος, και N ο τίτλος του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (που στην περίπτωση αυτή είναι 0,1)

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη ζυγίζονται 0,2-0,25 g και διαλύονται σε 10 mL χλωροφορμίου, και με προχοΐδα προστίθενται 25 mL ειδικού διαλύματος ιωδίου. Η πωματισμένη φιάλη διατηρείται στο σκοτάδι για 30 min, και ανακινείται κατά διαστήματα.

Στη συνέχεια προστίθενται 15 mL διαλύματος 10 % KI, και η περίσσεια του ιωδίου ογκομετρείται με 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και δείκτη άμυλο. Παράλληλα γίνεται και λευκός προσδιορισμός, δηλαδή με προσθήκη όλων των αντιδραστηρίων, χωρίς δείγμα και επιτέλεση της ίδιας όπως παραπάνω πορείας.

Ο αριθμός ιωδίου υπολογίζεται από τη σχέση

$$\text{Α.Ι.} = \{(\alpha - \beta) \chi N \chi 12,69\} / \text{βάρος δείγματος σε g}$$

όπου α ο αριθμός των mL του διαλύματος 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκαν στον λευκό προσδιορισμό, και β ο αριθμός των mL του διαλύματος 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκαν στον προσδιορισμό του δείγματος, και N η κανονικότητα του διαλύματος 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (στην περίπτωση αυτή 0,1).

Εξέταση στο υπεριώδες

Η παρατήρηση φθορισμού στο υπεριώδες ενός λαδιού είναι ένας τρόπος ελέγχου της γνησιότητάς του.

Ο φθορισμός ανάλογα με το είδος του λαδιού έχει μία από τις ακόλουθες αποχρώσεις.

Πίνακας. Φθορισμός στο υπεριώδες ελαίων.

Είδος λαδιού	Φθορισμός
Παρθένο ελαιόλαδο	Ακάθαρτος κίτρινος μέχρι πορτοκαλόχρωμος σε όλη τη μάζα
Ελαιόλαδο ραφινέ	Λαμπερός κυανοπράσινος σε όλη τη μάζα
Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	Λαμπερός δακτύλιος στην επιφάνεια
Ελαιόλαδο που περιέχει πυρηνέλαιο	Λαμπερός κυανός δακτύλιος στην επιφάνεια με γαλακτώδη απόχρωση
Σπορέλαιο γενικά	Κυανοπράσινος μέχρι γκριζοπράσινος
Εξευγενισμένα λάδια (εκτός από πυρηνέλαιο)	Κυανοπράσινος μέχρι κυανοπράσινος σε όλη τη μάζα

Για την παρατήρηση, το δείγμα ελαίου τοποθετείται σε ποτήρι διαμέτρου 5 cm και ύψους 4-5 cm. Στη συνέχεια το ποτήρι τοποθετείται κάτω από λάμπα υπεριώδους σε σκοτεινό θάλαμο. Το δείγμα παρατηρείται φορώντας προστατευτικά γυαλιά από μία θέση λίγο ψηλότερη από την επιφάνειά του.

Βιβλιογραφία

Κυριτσάκης Α.Κ. Ελαιόλαδο. Θεσσαλονίκη, 2007.

Ρούσσης Ι. α) Εξέταση τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1988, β) Εργαστηριακές ασκήσεις ελέγχου ποιότητας τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2001, γ) Χημεία Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2019.

Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 9
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ

9 Α. Παρασκευή και Έλεγχος Γιαουρτιού
Ιωάννης Ρούσσης



ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το γιαούρτι είναι προϊόν ζύμωσης του γάλακτος με χρήση της συμβιωτικής καλλιέργειας *Streptococcus thermophilus* και *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* σε αναλογία 1:1. Με ζύμωση της λακτόζης παράγεται γαλακτικό οξύ, μειώνεται το pH, συμβαίνει πήξη των πρωτεϊνών και δημιουργείται η χαρακτηριστική δομή.

Για την παρασκευή του γιαουρτιού το γάλα υφίσταται θερμική κατεργασία στους 85-95 °C για 30-5 min. Η θερμική κατεργασία έχει ως σκοπούς την καταστροφή των βλαστικών κυττάρων των παθογόνων μικροοργανισμών, όπως και την συμπύκνωση του γάλακτος με εξάτμιση νερού για λήψη πιο συμπαγούς γιαουρτιού. Επίσης, με μετουσίωση πρωτεϊνών του ορού ευνοούνται αλληλεπιδράσεις καζεϊνών-πρωτεϊνών ορού. Έτσι, σχηματίζεται δίκτυο πρωτεϊνών, και με τη μείωση του pH στο ισοηλεκτρικό σημείο των καζεϊνών λαμβάνει χώρα η πήξη. Εάν εφαρμοστεί απευθείας θέρμανση μπορεί το γάλα να αποκτήσει άσχημη οσμή. Μετά τη θερμική κατεργασία το γάλα ψύχεται στους 42-45 °C και προστίθεται η καλλιέργεια. Η καλλιέργεια μπορεί να είναι φρέσκο γιαούρτι, και προστίθεται σε αναλογία περίπου 3 %. Στη συνέχεια γίνεται επώαση στους περίπου 42 °C για λίγες ώρες, μέχρι το pH να μειωθεί στο 4,5. Ακολούθως, το γιαούρτι τοποθετείται στο ψυγείο.

Το γιαούρτι είναι λευκό, χωρίς συστατικά που δεν προέρχονται από το γάλα. Επίσης, περιέχει υψηλούς πληθυσμούς γαλακτικών βακτηρίων ($\geq 10^7$ κύτταρα / g) που είναι δραστικά κατά το χρόνο διατήρησής του.

Η περιεκτικότητα του γιαουρτιού σε λίπος και ΣΥΑΛ (στερεό υπόλειμμα άνευ λίπους) είναι κατά περίπου 10 % μεγαλύτερη από την περιεκτικότητα του γάλακτος από το οποίο προέρχεται. Η οξύτητα του γιαουρτιού είναι μεγαλύτερη από 0,6 % σε γαλακτικό οξύ.

Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη στο γιαούρτι από αγελαδινό ή γίδινο γάλα πρέπει να είναι τουλάχιστον 3,2% και από πρόβειο γάλα τουλάχιστον 5,5%. Σε περίπτωση χρήσης μιγμάτων γάλακτος η ελάχιστη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη υπολογίζεται από την αναλογία των ειδών του γάλακτος.

Στραγγιστό γιαούρτι χαρακτηρίζεται το προϊόν που λαμβάνεται από το γιαούρτι μετά από αποστράγγιση μέρους του ορού μετά την πήξη και έχει κατ' ελάχιστο 5,6 % πρωτεΐνες για το αγελαδινό ή γίδινο γάλα και 8% για το πρόβειο γάλα. Σε περίπτωση μιγμάτων διαφόρων ειδών γάλακτος η ελάχιστη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες υπολογίζεται με βάση την αναλογία των ειδών γάλακτος.

Παραδοσιακό είναι το γιαούρτι που πληροί τις παρακάτω προδιαγραφές:

- i) Παρασκευάζεται με την παραδοσιακή μέθοδο ώστε να φέρει υμένα (πέτσα) στην επιφάνειά του.
- ii) Προκύπτει από την πήξη αποκλειστικά νωπού ή παστεριωμένου γάλακτος που δεν έχει υποστεί τροποποίηση της φυσικής του σύνθεσης με μόνη εξαίρεση τη ρύθμιση της λιποπεριεκτικότητας.

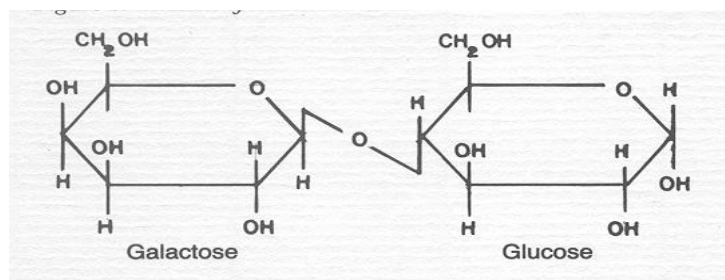
Πίνακας. Ενδεικτικές διάφορων τύπων γιουρτιού (%).

	Πρωτεΐνη	Λίπος	Υδατάνθρακες
Αγελαδινό πλήρες	3,4	3,2	4,6
Αγελαδινό Άπαχο	5,6	0,2	7,5
Αγελαδινό παραδοσιακό	3,7	3,9	5,2
Αγελαδινό στραγγιστό	7,6	6,7	3,0
Πρόβειο	5,5	6,0	5,1
Γίδινο	3,7	4,0	4,6

Λακτόζη

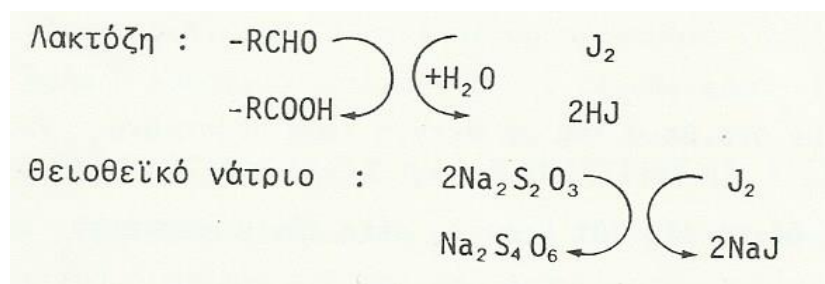
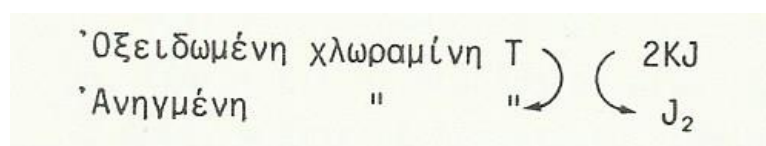
Η λακτόζη είναι ανάγων διζαχαρίτης.

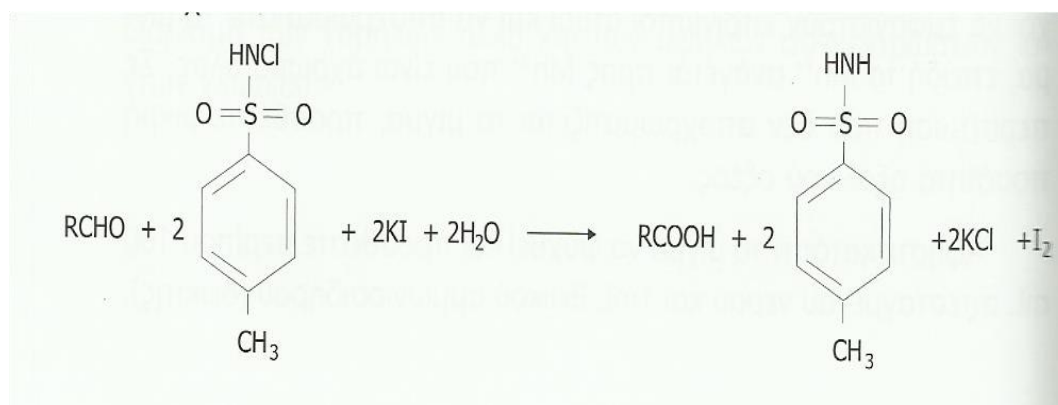
Το γάλα περιέχει περίπου 4,7 % λακτόζη.



Για τον προσδιορισμό της λακτόζης εφαρμόζεται η μέθοδος αναγωγής ιωδίου.

Στην αρχή γίνεται απομάκρυνση των πρωτεϊνών με φωσφοβολφραμικό νάτριο. Στη συνέχεια το διήθημα όπως και νερό (λευκός προσδιορισμός) κατεργάζονται με χλωραμίνη T και ιωδιούχο κάλιο στους 18-20 °C για 1,5 ώρες. Ακολουθεί ογκομέτρηση μεθειοθειικό νάτριο. Από τη διαφορά δείγματος και λευκού προσδιορίζεται η λακτόζη.





Οξύτητα

Το γάλα είναι ελαφρώς όξινο. Έχει οξύτητα 0,14-0,16 % w/v σε γαλακτικό οξύ. Το pH του γάλακτος είναι περίπου 6,6-6,7.

Με δράση γαλακτικών βακτηρίων με ζύμωση της λακτόζης παράγεται γαλακτικό οξύ. Έτσι, η οξύτητα του γιαουρτιού είναι περίπου 0,9-0,95 % w/v σε γαλακτικό οξύ, και το pH του περίπου 4,42-4,2.

Ο προσδιορισμός της οξύτητας γίνεται με εξουδετέρωση με διάλυμα NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη.

Η μέτρηση του pH γίνεται με πεχάμετρο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευή γιαουρτιού

Το γάλα τοποθετείται σε κωνική φιάλη ή άλλο σκεύος και θερμαίνεται σε ζέον υδατόλουτρο. Με θερμόμετρο παρακολουθείται η θερμοκρασία του γάλακτος. Εφαρμόζεται κατεργασία του γάλακτος 90°C για 15min. Στη συνέχεια η κωνική φιάλη/σκεύος με το γάλα με ήπια ανάδευση παραμένει σε μαγνητική πλάκα στους 45°C. Προστίθεται φρέσκο γιαούρτι σε αναλογία περίπου 3 %. Στη συνέχεια γίνεται επώαση σε γιαουρτομηχανή (στους περίπου 42 °C) για λίγες ώρες, μέχρι το pH να μειωθεί στο 4,4-4,5 (πήξη γιαουρτιού). Ακολούθως, το γιαούρτι τοποθετείται στο ψυγείο.



Αναλύσεις

Προσδιορισμός λακτόζης

Με σιφόνιο των 10 mL μεταφέρονται 10 mL γάλακτος σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, και ζυγίζονται. Προστίθενται 25 mL νερού και 40 mL από το αντιδραστήριο του βολφραμικού οξέος (7g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 870mL H_2O , 0,1ml H_3PO_4 38% w/w και 70mL 1N H_2SO_4) και αναμιγνύονται ήπια. Η ογκομετρική φιάλη συμπληρώνεται μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό, αναμιγνύεται το μίγμα και αφήνεται να κατακαθίσει το ίζημα. Στη συνέχεια γίνεται διήθηση με ξηρό πτυχωτό ηθμό σε κωνική φιάλη των 250mL.

Με γυάλινο σιφόνιο των 10 mL μεταφέρονται 10 mL διηθήματος σε κωνική φιάλη των 250 mL με εσφυρισμένο πώμα. Προστίθενται 5 mL διαλύματος KI 10 % w/v και 20mL διαλύματος χλωραμίνης T 0,04N (5,7g/L) και ακολουθεί ανάμιξη. Η κωνική φιάλη κλείνεται με πώμα, αφού βραχεί με λίγο KI και διατηρείται σε σκοτεινό χώρο (ντουλάπι) 18-20 °C (θερμοκρασία δωματίου) για 90 min. Ταυτόχρονα γίνεται και λευκός προσδιορισμός, όπου αντί για διήθημα χρησιμοποιούνται 10 mL νερού, και ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως αναφέρεται παραπάνω.

Στη συνέχεια αφαιρείται το πώμα, ξεπλένεται με λίγο νερό που συλλέγεται στην κωνική φιάλη, και προστίθενται 5 mL 2 N HCl. Ακολουθεί ογκομέτρηση με 0,04 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και δείκτη διάλυμα 1 % αμύλου.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της λακτόζης στο δείγμα, υπολογίζεται η διαφορά των mL που καταναλώθηκαν για το λευκό και το δείγμα. Η διαφορά αυτή πολλαπλασιάζεται με

0,992 για πλήρες γάλα, με 0,994 για ημίπαχο, και με 0,996 για άπαχο (αποκορυφωμένο). 1 mL 0,04 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ αντιστοιχεί με 0,0072 g μονούδρης λακτόζης.

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε % w/w ή w/v μόνυδρη λακτόζη.

Για τον προσδιορισμό της λακτόζης σε γιαούρτι ζυγίζονται 10 g γιαουρτιού και ακολουθείται η ίδια όπως παραπάνω διαδικασία.

Προσδιορισμός ογκομετρούμενης οξύτητας

Σε κωνική φιάλη φέρονται 25 mL (ή 10 mL) γάλακτος, και ζυγίζονται. Ακολουθεί ογκομέτρηση με 0,25 N (ή 0,1 N) NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη, μέχρι να εμφανιστεί ρόδινο χρώμα.

Το αποτέλεσμα σε % γαλακτικό οξύ υπολογίζεται με βάση το ότι 1 mL 0,1 N NaOH αντιστοιχεί σε 9,0 mg γαλακτικού οξέος.

Για τον προσδιορισμό της οξύτητας σε γιαούρτι ζυγίζονται 25 ή 10 g γιαουρτιού και ακολουθείται η ίδια όπως παραπάνω διαδικασία.

Βιβλιογραφία

Ανυφαντάκης Ε.Μ. Μέθοδοι εξετάσεως γάλακτος και των προϊόντων του. Εκδόσεις Καραμπερόπουλος. Αθήνα 1992.

Καμιναρίδης Σ., Μοάτσου Γ. Γαλακτοκομία. Εκδόσεις Έμβρυο. Αθήνα 2009.

Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 9

9 Β. Παρασκευή και Έλεγχος Κονσέρβας Φρούτων

Αναστασία Μπαδέκα



ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η κονσερβοποίηση είναι η θερμική επεξεργασία (εμπορική αποστείρωση) των τροφίμων μέσα σε ερμητικά κλειστούς περιέκτες. Οι περιέκτες μπορεί να είναι από: χαρτί, χαρτόνι, μέταλλο (λευκοσίδηρο, αλουμίνιο), γυαλί, πλαστικό.

Τα κονσερβοποιημένα τρόφιμα κατέχουν σημαντικό μερίδιο των επεξεργασμένων τροφίμων στην αγορά. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι χαρτόνι, πλαστικά, μέταλλο και γυαλί καθώς και διάφοροι συνδυασμοί τους.

Το 20% όλων των τυποποιημένων τροφίμων συσκευάζεται σε μέταλλο (χάλυβας, αλουμίνιο). Τα χαλύβδινα κουτιά καλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα κασσιτέρου (επικασσιτερωμένος χάλυβας) ο οποίος προσφέρει προστασία στον χάλυβα από την προσβολή π.χ. από τα οξέα του τροφίμου. Τελευταία χρησιμοποιείται το χρώμιο αντί για τον κασσίτερο (επιχρωμιωμένος χάλυβας). Επιπλέον, λόγω του ότι οι επικαλύψεις αυτές (κασσίτερος, χρώμιο) μπορεί να προσβληθούν από τα συστατικά των τροφίμων τα κουτιά επιστρώνονται με βερνίκι ή λάκες ανάλογα με τη φύση του τροφίμου.

Το αλουμίνιο είναι το νεότερο υλικό που χρησιμοποιείται όμως δεν έχει την ανθεκτικότητα του χάλυβα.

Επίσης και το γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κονσερβοποίηση τροφίμων. Είναι αδρανές, ανθεκτικό και ασφαλές ως υλικό, όμως έχει μειονεκτήματα, όπως το βάρος και η ευθραυστότητά του με αποτέλεσμα να αυξάνει το κόστος του τελικού προϊόντος (συσκευασμένο τρόφιμο).

Τα μεταλλικά κουτιά είναι ανθεκτικά στις συνθήκες αποστείρωσης και γρήγορης ψύξης, είναι ανθεκτικά στα χτυπήματα και τις διάφορες μηχανικές παραμορφώσεις, παρέχουν ασφάλεια στο τρόφιμο έναντι του φωτός, του οξυγόνου και εξωγενείς μικροοργανισμούς.

Τα κουτιά κονσέρβας που κυκλοφορούν στην αγορά είναι:

- τριών τεμαχίων (δύο βάσεις, ένας κορμός)
- δύο τεμαχίων (μία βάση, ένας κορμός - κάτω βάση).

Ο κορμός κατασκευάζεται από επικασσιτερωμένο, επιχρωμιωμένο ή ατσάλινο χάλυβα, αλουμίνιο, πλαστική ύλη ή χαρτόνι.

Το κάλυμμα κατασκευάζεται από επικασσιτερωμένο ή αυτούσιο χάλυβα ή αλουμίνιο. Οι διαστάσεις και η χωρητικότητα του μεταλλικού κουτιού διαφέρουν αναλόγως του είδους και της ποσότητας του τροφίμου που πρόκειται να συσκευαστεί.

Το πλέον διαδεδομένο, στην αγορά είναι το επικασσιτερωμένο χαλύβδινο κουτί με τρεις ερμητικές ραφές.

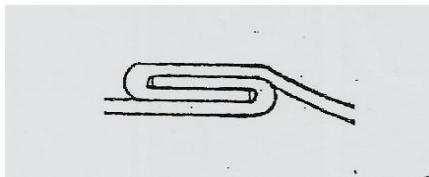
- Μία πλάγια ραφή (side seam).
- Δύο διπλές ραφές (double seam) στην άνω και κάτω βάση του κουτιού.

Το ερμητικό κλείσιμο προστατεύει το περιεχόμενο τρόφιμο από:

- επιμολύνσεις από μικροοργανισμούς
- απώλειες συστατικών του προϊόντος στο περιβάλλον
- πρόσληψη νερού, οσμών και οξυγόνου από το περιβάλλον
- διατήρηση της επιθυμητής υποπίεσης (κενό) στο εσωτερικό του κουτιού.

Πλάγια ραφή

Επιτυγχάνεται με αναδίπλωση των άκρων του κορμού και συγκόλληση του σχηματιζόμενου αναδιπλωμένου μετάλλου, όπως φαίνεται στο σχήμα 1. Την πλάγια ραφή αποτελούν 4 φύλλα μετάλλου.

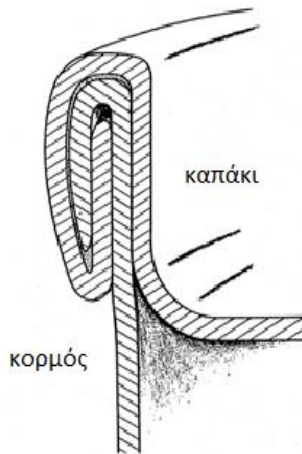


Σχήμα 1. Πλάγια ραφή κουτιού κονσέρβας.

Διπλή ραφή

Επιτυγχάνεται με μηχανική αναδίπλωση και συμπίεση του άκρου της βάσης ή του καπακιού με το άκρο του κορμού του κουτιού.

Μια κάθετη τομή της διπλής ραφής φαίνεται στο σχήμα 2. Τη διπλή ραφή αποτελούν 5 φύλλα μετάλλου (δύο του κορμού και τρία της βάσης/καπάκι).

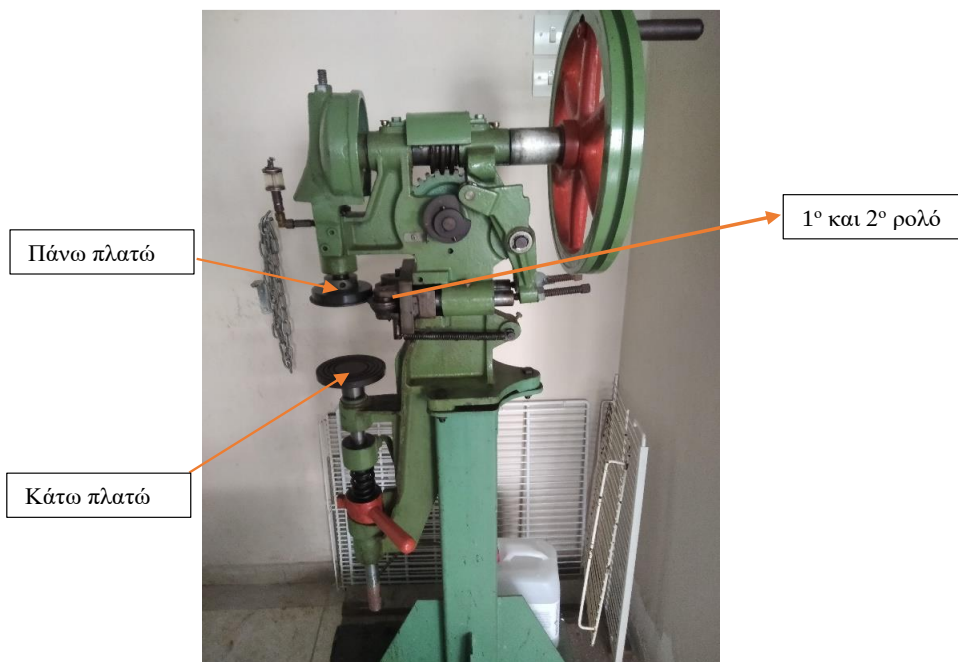


Σχήμα 2. Διπλή ραφή κουτιού κονσέρβας.

Ο σχηματισμός της διπλής ραφής, το κλείσιμο δηλαδή του κουτιού, επιτυγχάνεται με το κλειστικό μηχάνημα κονσερβών που μπορεί να είναι αυτόματο ή χειροκίνητο. Το κλειστικό μηχάνημα αποτελείται βασικά από:

- Το κάτω πλατώ (base plate)
- Το πάνω πλατώ (seaming chuck)
- Το πρώτο ρολό (1st roll)
- Το δεύτερο ρολό (2nd roll)

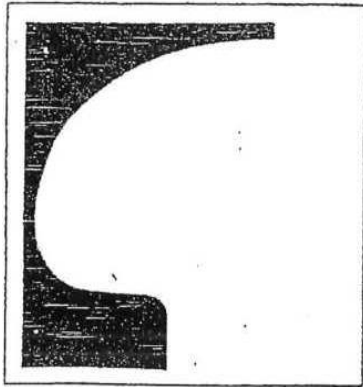
Το κάτω πλατώ στηρίζει το κουτί, ενώ το πάνω πλατώ εφαρμόζει το κάλυμμα του κουτιού στον κορμό.



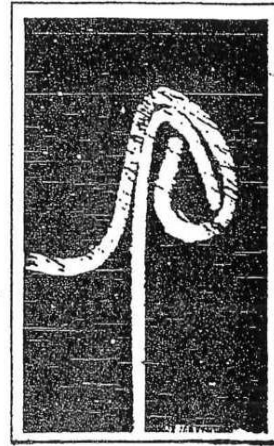
Η διαδικασία του κλεισίματος περιλαμβάνει δύο στάδια:

Πρώτο στάδιο

Το πρώτο ρολό, το προφίλ του οποίου φαίνεται στο σχήμα 3, αναδιπλώνει και εφαρμόζει το άκρο του καλύμματος στο άκρο του κορμού του κουτιού. Η διεργασία αυτή, το αποτέλεσμα της οποίας φαίνεται στο σχήμα 4, είναι αρκετά σημαντική διότι αν δεν γίνει σωστά έχει ως αποτέλεσμα ραφή κακής ποιότητας (ατελή ραφή).



Σχήμα 3. Προφίλ 1^{ου} ρολού.



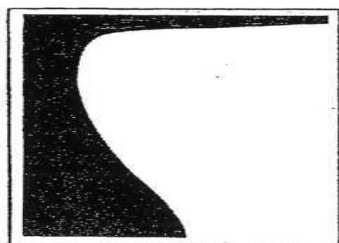
Σχήμα 4. Αποτέλεσμα λειτουργίας 1^{ου} ρολού

Η διαμόρφωση των φύλλων του μετάλλου κατά το πρώτο στάδιο δεν πρέπει να είναι ούτε υπερβολικά χαλαρή αλλά ούτε και σφικτή.

Το πρώτο ρολό, μετά την παραπάνω διαδικασία «τη διαμόρφωση» δηλ. των άκρων του καλύμματος-κορμού, οπισθοχωρεί και δίνει τη θέση του στο δεύτερο ρολό.

Δεύτερο στάδιο

Το δεύτερο ρολό, το προφίλ του οποίου φαίνεται στο σχήμα 5, πλησιάζει και συμπιέζει την παραπάνω διαμόρφωση. Κατά τη διάρκεια του κλεισίματος ασκείται μεγάλη πίεση τόσο στο άκρο του κορμού όσο και στο άκρο της βάσης του κουτιού έτσι ώστε η πλαστική ουσία, που βρίσκεται επιστρωμένη στην εσωτερική περιφέρεια του καλύμματος να κατανέμεται ομοιόμορφα στον μεταξύ των φύλλων της διπλής ραφής χώρο. Το υλικό της πλαστικής ουσίας ποικίλλει, ανάλογα με το προϊόν που συσκευάζεται. Συνήθως στη διπλή ραφή χρησιμοποιούνται εποξειδικές πλαστικές ύλες οι οποίες είναι ενσωματωμένες στο καπάκι.



Σχήμα 5. Προφίλ 2^{ου} ρολού.

Τα αποτελέσματα της δεύτερης αυτής διεργασίας φαίνονται στο σχήμα 2.

Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα του κλεισίματος

1. Σχήμα και διαστάσεις των άκρων του κορμού και της βάσης του κουτιού. Η ποσότητα και οι ιδιότητες του μετάλλου που συμμετέχει στην αναδίπλωση των άκρων είναι πολύ σημαντικό (βάρος μετάλλου, βαθμός σκληρότητας μετάλλου κ.λ.π.).
2. Σχήμα και διαστάσεις των ρολών, του πάνω και κάτω πλατώ του κλειστικού μηχανήματος.
3. Ρύθμιση του κλειστικού. (Ρύθμιση πίεσης ρολών, ευθυγράμμιση ρολών/πλατώ κ.λ.π.).
4. Φύση και ποσότητα πλαστικής ουσίας στο εσωτερικό του καλύμματος.

Κάθε κονσέρβα μετά το κλείσιμο υφίσταται θερμική επεξεργασία (Retorting) σε συνθήκες που διαφέρουν (Ρ-πίεση, Τ-θερμοκρασία, t-χρόνος) ανάλογα με το περιεχόμενο τρόφιμο. Η θερμική επεξεργασία έχει σαν αποτέλεσμα τη θανάτωση των τυχόν υπαρχόντων μικροοργανισμών στο εσωτερικό του κουτιού καθώς και των σπορίων των μικροοργανισμών.

ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΣΗ ΦΡΟΥΤΩΝ

Τα φρούτα είναι συμπληρωματική τροφή του ανθρώπου. Η σημασία τους στη διατροφή είναι μεγάλη όχι τόσο από άποψη ενέργειας αλλά από άποψη βιολογικής αξίας γιατί μαζί με τα λαχανικά αποτελούν τις δύο κυριότερες πηγές ανόργανων αλάτων και βιταμινών.

Η χημική τους σύσταση ποικίλει ανάλογα με το είδος. Περιέχουν κύρια σάκχαρα, και λίγες πρωτεΐνες και λίπη. Από ανόργανα συστατικά περιέχουν K, Na, Mg, Ca, Fe, P, S. Τα φρούτα περιέχουν περισσότερο K από Na και Ca από Mg. Επίσης στα φρούτα υπάρχουν διάφορα ιχνοστοιχεία όπως I, Mn, Zn, Al, Co κ.α.. Στα διάφορα είδη φρούτων βρίσκονται σε σημαντικές ποσότητες οι βιταμίνες C, A, B₁, B₂. Οι υπόλοιπες, εκτός από την D που απαντά σε ίχνη, βρίσκονται σε μικρές ποσότητες σ' όλα τα φρούτα.

Τα προϊόντα φρούτων περιλαμβάνουν τους χυμούς φρούτων, τα φρούτα σε πολτό όπως μαρμελάδες, και επίσης τις κομπόστες και άλλα προϊόντα φρούτων.

Οι κονσέρβες φρούτων (κομπόστες) αποτελούν σημαντικό κλάδο της κονσερβοβιομηχανίας. Επειδή έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά οξέα οι κονσέρβες

των φρούτων απαιτούν μικρές θερμοκρασίες αποστείρωσης (<100°C). Εάν έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα η αποστείρωση δεν είναι απαραίτητη.

Κομπόστες φρούτων

Τα φρούτα σε σιρόπι ή κομπόστες παρασκευάζονται από φρούτα ολόκληρα ή κομμάτια αυτών σε σιρόπι ζάχαρης, μέσα σε ερμητικά δοχεία αποστειρωμένα με θέρμανση.

Η Τεχνολογία τους περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

Επιλογή της κατάλληλης ποικιλίας φρούτων,
Συλλογή και μεταφορά,
Διαλογή και πλύση,
Ταξινόμηση,
Αποφλοιώση,
Αφαίρεση του πυρήνα (εκπυρήνωση),
Τεμαχισμό,
Διαλογή,
Γέμισμα των κουτιών,
Προσθήκη του σιροπιού,
Προθέρμανση,
Προσθήκη βιταμίνης C και εσάνς (προαιρετικά),
Ερμητικό κλείσιμο,
Αποστείρωση,
Ψύξη,
Ετικετάρισμα-Συσκευασία-Αποθήκευση.

Στο εργαστήριο θα παρασκευαστεί κομπόστα μήλων

Τα μήλα κατάγονται από τον Καύκασο και την Κεντρική Ασία. Το σχήμα των καρπών ποικίλει από επίμηκες μέχρι πεπλατυσμένο και το χρώμα από λευκοκίτρινο μέχρι κόκκινο. Ο καρπός έχει 2-10 σπέρματα που λέγονται γίγαρτα.

Περιέχουν κυρίως ζάχαρα και ελάχιστα λίπη και πρωτεΐνες. Από τα ανόργανα στοιχεία βρίσκονται τα: K, Na, Mg, P, S, Ca, Fe και μικρότερες ποσότητες άλλων στοιχείων. Από τις βιταμίνες βρίσκεται κυρίως η C και σε μικρότερη ποσότητα οι βιταμίνες του συμπλέγματος B.

Υπάρχουν πάνω από 7.000 ποικιλίες μήλων, ενδεικτικές είναι οι: Golden Delicious, Red Delicious, Starking, Granny Smith, Pink Lady, Fuji, Gala, Φυρίκι, Jonathan ή Αμερικάνικα κ.α..

Για τα μήλα σε σιρόπι χρησιμοποιούνται κυρίως όξινες ποικιλίες (ξυνόμηλα) που είναι οι πιο κατάλληλες. Η σάρκα πρέπει να είναι πολύ λεπτή και συμπαγής. Τα αλευρώδη μήλα καλό είναι να αποφεύγονται.

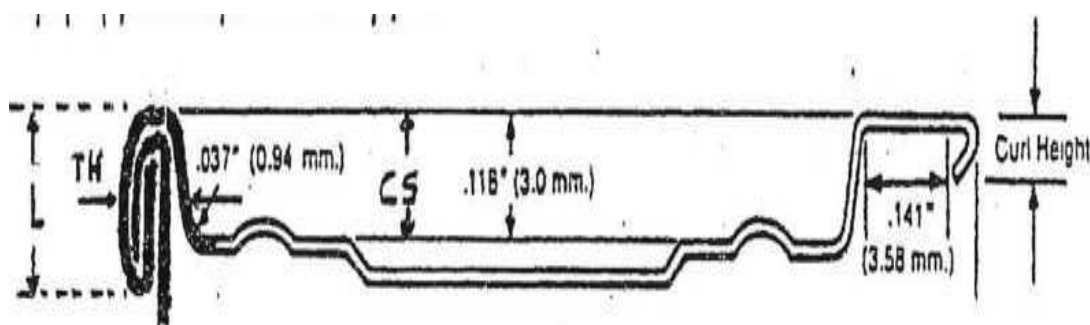
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευή κομπόστας μήλου

1. Γίνεται το πλύσιμο του μήλου που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί (ένα μήλο ή 1,5 ανάλογα με το μέγεθός του ανά κονσέρβα).
2. Αποφλοιώση με τα χέρια, κόβεται σε τέσσερα μέρη και αφαιρείται η καρδιά με τα

σπέρματα.

3. Τα τεμάχια εμβαπτίζονται σε αραιό αλατοδιάλυμα (1-2%) για να αποφευχθεί η αμαύρωση της σάρκας (εναλλακτικά σε διάλυμα κιτρικού οξέος 1-2 %).
4. Ακολουθεί η λεύκανση (ζεμάτισμα σε αλατοδιάλυμα 3% (~75°C) για 3-4 λεπτά) που αποσκοπεί στην καταστροφή των οξειδασών και την εκδίωξη του αέρα από τους μεσοκυττάριους χώρους.
5. Στη συνέχεια τα φρούτα πλένονται με νερό και μετά από προσεκτική διαλογή τοποθετούνται στα κουτιά.
6. Προστίθεται σιρόπι θερμό 30% (ζαχαροδιάλυμα) (~600mL), τα κουτιά κλείνονται ερμητικά και ακολουθεί βρασμός της κονσέρβας για 10-15 λεπτά.
7. Τέλος ψύχονται.



Σχήμα 6. Countersink depth (CS), thickness (TH) και Length (L) διπλής ραφής.

Μετά την ψύξη γίνονται οι εξής μετρήσεις:

1. Μετρείται το ύψος της διπλής ραφής (L) (Σχήμα 6) με βερνιέρο. Η τιμή του L κυμαίνεται μεταξύ 3,05-3,30mm. Είναι μέτρο της καλής (αποτελεσματικής) αναδίπλωσης του κορμού με το καπάκι.
2. Μετρείται το πάχος της διπλής ραφής (TH) (σχήμα 6). Η τιμή του TH δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 1,5mm. Αποτελεί μέτρο της στεγανότητας της διπλής ραφής.
3. Η μέτρηση της εσωτερικής υποπίεσης με ειδικό μανόμετρο. Εάν η ένδειξη είναι μηδέν (0) σημαίνει ότι δεν έγινε σωστή κονσερβοποίηση και το δείγμα είναι για απόρριψη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Εργαστηριακές ασκήσεις EATT. Παλαιότερες σημειώσεις.

Μπλούκας Ι., Συσκευασία Τροφίμων, Εκδ. Σταμούλης

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 10

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΚΡΕΑΤΟΣ

Ιωάννης Ρούσσης, Αναστασία Μπαδέκα

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το κρέας είναι βασική τροφή του ανθρώπου. Διατίθεται ως νωπό ή κατεψυγμένο κρέας, και επίσης ως προϊόντα κρέατος όπως αλλαντικά και κρεατοσκευάσματα.

Το κρέας άγριων και εξημερωμένων ζώων έχει παίξει σημαντικό ρόλο στη διατροφή του ανθρώπου από την αρχαιότητα. Ως κρέας θεωρούνται τα κομμάτια των σφαχτών ή και ολόκληρα τα σφαχτά ζώων που προορίζονται για τη διατροφή των ανθρώπων. Οι μύες των σφαγμένων θηλαστικών, πουλερικών και ψαριών μετατρέπονται σε κρέας. Έτσι, ως κρέας θεωρούνται οι μύες των ζώων που χρησιμοποιούνται ως τροφή. Με τη στενή έννοια κρέας θεωρούνται οι μύες των ωφέλιμων ζώων της κτηνοτροφίας, όπως βόδι, χοίρος, πρόβατο.

Με την αυστηρή έννοια του όρου ως κρέας νοούνται οι σκελετικοί μύες των θερμόαιμων ζώων. Όμως, χρησιμοποιούνται και άλλα μέρη των ζώων, όπως λιπώδης ιστός, ορισμένα εσωτερικά όργανα και το αίμα. Έτσι, ως κρέας νοούνται όλα τα μέρη των θερμόαιμων ζώων, σε νωπή ή επεξεργασμένη μορφή, τα οποία είναι κατάλληλα για κατανάλωση. Ως κρέας συχνά νοείται ο σκελετικός μυς που περιέχει λίγο-πολύ προσκολλημένο λίπος.

Στα κρεατοσκευάσματα ανήκουν το κονσερβοποιημένο κρέας, το ζαμπόν (χοιρινό που υφίσταται ωρίμανση και κάπνισμα, ωμό/βρασμένο), το μπέικον (λίπος πλάτης χοίρου που αλατίζεται και καπνίζεται), τα λουκάνικα (μαγειρεμένα, βραστά), η κρεατόπαστα (μαγειρεμένα προϊόντα), και τα εκχυλίσματα κρέατος (συμπυκνωμένα με θέρμανση υδατικών εκχυλισμάτων). Άλλα προϊόντα είναι σούπες και σάλτσες σε σκόνη.

Τα ζυμούμενα αλλαντικά (αλλαντικά αέρος) υφίστανται ζύμωση / ωρίμανση υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας και κυκλοφορίας αέρα. Παρασκευάζονται από μίγμα κρέατος, λίπος κρέατος, αλατιού, σακχάρων, νιτρικών/νιτρωδών, όπως και άλλων πρόσθετων.

Σύσταση του κρέατος

Οι μύες από τους οποίους έχει απομακρυνθεί το προσκολλημένο λίπος περιέχουν κατά μέσο όρο 76 % υγρασία, 21,5 % αζωτούχες ενώσεις, 1,5 % λιπίδια και 1 % ανόργανα. Το ποσοστό των υδατανθράκων είναι 0,05-0,2 %.

Πίνακας. Μέση σύσταση κρέατος, %.

	Υγρασία	Πρωτεΐνη	Λίπος	Τέφρα
Χοιρινό, φιλέτο	75,3	21,1	2,4	1,2
Χοιρινό, μπριζόλες	54,5	15,2	29,4	0,8
Χοιρινό, παντσέτα	60,3	17,8	21,1	0,85
Βοδινό, κνήμη	76,4	21,8	0,7	1,2
Βοδινό, κόντρα φιλέτο	74,6	22,0	2,2	1,2
Κοτόπουλο, μπούτι	73,3	20,0	5,5	1,2
Κοτόπουλο, στήθος	74,4	23,3	1,2	1,1

Η υψηλή θρεπτική αξία του κρέατος οφείλεται στις πρωτεΐνες και κυρίως στο ότι περιέχουν ικανοποιητικές ποσότητες των απαραίτητων αμινοξέων, ιδιαίτερα λυσίνης, θρεονίνης, αλλά και μεθειονίνης και τρυπτοφάνης. Έχουν πλήρη και ισορροπημένη ποικιλία αμινοξέων.

Το λίπος βρίσκεται σε διαφορετικά επίπεδα και μέχρι περίπου 13 %, ανάλογα με την προέλευση του μυός. Αποτελείται από ουδέτερα λιπίδια, φωσφολιπίδια, χοληστερόλη. Υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή σε κορεσμένα και μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, και τα επίπεδα πολυακόρεστων λιπαρών οξέων είναι χαμηλά.

Από τα οργανικά οξέα, στο μυϊκό ιστό το κύριο είναι το γαλακτικό οξύ (0,2-0,8 % του βάρους του νωπού κρέατος), και ακολουθούν το γλυκολικό και το ηλεκτρικό οξύ. Άλλα οξέα υπάρχουν σε ίχνη.

Η συγκέντρωση των μυών σε γλυκογόνο ποικίλει (0,02-1,0 % του βάρους του νωπού κρέατος). Τα ζάχαρα βρίσκονται σε επίπεδα 0,1-0,15 %.

Οι βιταμίνες που βρίσκονται στο κρέας είναι, με φθίνουσα συγκέντρωση, νικοτιναμίδιο, παντοθενικό οξύ, α-τοκοφερόλη, πυριδοξίνη, ριβοφλαβίνη, θειαμίνη, βιταμίνη Κ, ρετινόλη, βιοτίνη, φολικό οξύ, κυανοκοβαλαμίνη.

Από τα ανόργανα στο κρέας βρίσκονται κάλιο (0,25-0,4 %), φωσφόρος (0,30-0,55 % ως P_2O_5), νάτριο (0,07-0,2 %), χλώριο (0,04-0,1 %). Σε μικρότερες συγκεντρώσεις μαγνήσιο, ασβέστιο, ψευδάργυρος, σίδηρος και άλλα.

Ο έλεγχος του νωπού και κατεψυγμένου κρέατος συνιστάται κυρίως από έλεγχο της μικροσκοπικής σύστασης του (ψαχνό, λίπος, κόκκαλα) και της υγιεινής του κατάστασης. Ο έλεγχος των αλλαντικών και των κρεατοσκευασμάτων αφορά σε μεγάλο βαθμό τη χημική του σύσταση.

Υγρασία

Η υγρασία των αλλαντικών και κρεατοσκευασμάτων είναι το άθροισμα της υγρασίας των συστατικών τους και του πρόσθετου νερού που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή τους. Η υγρασία των προϊόντων αυτών είναι σημαντική από την άποψη της συντήρησής τους, και επίσης συμβάλει στα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά.

Ο προσδιορισμός της υγρασίας των προϊόντων κρέατος γίνεται είτε με έμμεση μέθοδο (ξήρανση) είτε με άμεση (απόσταξη). Συχνά εφαρμόζεται μέθοδος ξήρανσης με προσθήκη άμμου και αιθανόλης. Με την ανάμιξη του δείγματος με ξηρή χαλαζιακή άμμο αποφεύγεται η συσσωμάτωση (σβόλιασμα) και αυξάνεται η επιφάνεια ξήρανσης του, για ταχύτερη και ευκολότερη ξήρανση. Η προσθήκη της αιθανόλης διευκολύνει την λεπτότερη διασπορά του δείγματος στην άμμο, και έτσι επιταχύνεται η ξήρανση του δείγματος.

Λίπος

Το λίπος των προϊόντων κρέατος καθορίζεται από τις προδιαγραφές τους τόσο ποσοτικά όσο και όσο αφορά το είδος του λίπους τους.

Το λίπος των αλλαντικών και κρεατοσκευασμάτων προσδιορίζεται σταθμικά μετά από εκχύλισή του. Επίσης με διαθλασιμετρία απλά, γρήγορα και με ικανοποιητική ακρίβεια.

Το δείγμα εκχυλίζεται με διαλύτη μεγάλου δείκτη διάθλασης και πολύ χαμηλής πτητικότητας. Το εκχύλισμα διηθείται και προσδιορίζεται ο δείκτης διάθλασης του διηθήματος. Το δείγμα πρέπει να είναι καλά αλεσμένο για ποσοτική παραλαβή του λίπους, και προς τούτου προστίθενται ξηρή άμμος για λεπτή κατανομή του δείγματος. Επίσης, προστίθεται άνυδρο θεικό νάτριο για απορρόφηση της υγρασίας του δείγματος. Καταλληλότερος διαλύτης είναι το α-βρωμοναφθαλένιο ($n_D^{20}=1,6580$), που όμως είναι ιδιαίτερα τοξικό (ερεθίζει το βλεννογόνο των ματιών). Έτσι, χρησιμοποιούνται και άλλοι διαλύτες, όπως το α-χλωροναφθαλένιο ($n_D^{20}=1,6326$) και ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας ($n_D^{20}=1,5685$), χωρίς όμως ανάλογα αποτελέσματα.

Ο προσδιορισμός του λίπους γίνεται με καμπύλη αναφοράς ή από τη σχέση

$$\% \text{ λίπος} = \frac{100 \cdot V \cdot d \cdot (n_1 - n_2)}{W \cdot (n_2 - n)}$$

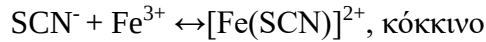
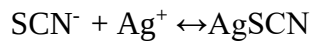
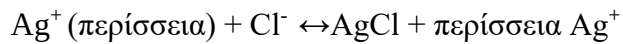
όπου: V =ο όγκος του διαλύτη, d = η πυκνότητα του λίπους (συνήθως $0,91\text{g/ml}$), n_1 = ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη, n_2 = ο δείκτης διάθλασης του δείγματος του δείγματος (από την μέτρηση), n = ο δείκτης διάθλασης του λίπους ($1,469$ στους 25°C), W = το βάρος του δείγματος σε γραμμάρια.

Αλάτι (χλωριούχο νάτριο)

Το αλάτι έχει αφ' ενός συντηρητική δράση και αφ' ετέρου συμβάλει στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων κρέατος.

Ο προσδιορισμός του NaCl στηρίζεται στην άμεση ογκομέτρηση των χλωριούχων με AgNO_3 (μέθοδος Mohr) είτε έμμεσα με ογκομέτρηση της περισσειας του AgNO_3 (μέθοδος Vohlard).

Κατά την έμμεση λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις



Δηλαδή γίνεται ογκομέτρηση της περίσσειας Ag^+ με SCN^- με δείκτη Fe^{3+} .

Νιτρώδη

Νιτρώδη και νιτρικά

Τα νιτρώδη και τα νιτρικά υπάρχουν στην ανθρώπινη διατροφή. Βρίσκονται σε λαχανικά και φρούτα. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε προϊόντα κρέατος. Συγκεκριμένα είναι τα πρόσθετα E249 το νιτρώδες κάλιο, το E250 το νιτρώδες νάτριο, το E251 το νιτρικό νάτριο, το E252 το νιτρικό κάλιο. Χρησιμοποιούνται σε επίπεδα συνήθως 100-150 mg/Kg (ανώτατο επιτρεπτό όριο 200 mg/Kg). Η αποδεκτή ημερήσια δόση για τα νιτρώδη είναι 0,06-0,07 mg/Kg σωματικού βάρους ανά ημέρα, και για τα νιτρικά 3,7 mg/Kg σωματικού βάρους ανά ημέρα.

Τα νιτρώδη και τα νιτρικά απορροφούνται από τον οργανισμό, και τα νιτρώδη μπορούν να οξειδώσουν την αιμοσφαιρίνη σε μεθαιμοσφαιρίνη, που μπορεί να μειώνει την μεταφορά οξυγόνου. Επίσης, τα νιτρώδη εμπλέκονται στη δημιουργία νιτρωζαμινών που μπορεί να έχουν καρκινογόνα δράση.

Σημαντικά στη συντήρηση των κρεάτων είναι τα νιτρώδη. Τα νιτρώδη εξαφανίζονται κατά τη θέρμανση και διατήρηση. Στον αντίποδα, βακτήρια (μικρόκοκοι) ανάγουν τα νιτρικά σε νιτρώδη κατά τη ζύμωση. Η αντιμικροβιακή δράση των νιτρωδών αυξάνει με την πτώση του pH, που υποδεικνύει ότι το αδιάστατο μόριο είναι η δραστική του μορφή. Τα νιτρώδη είναι το πιο δραστικό αντιμικροβιακό στην αντιμετώπιση του *Clostridium botulinum* (βουτυλισμός), που είναι κύρια δράση τους σε προϊόντα κρέατος. Όμως, τα νιτρώδη αντιδρούν με δευτεροταγείς αμίνες και σχηματίζουν νιτρωζαμίνες, πολλές από τις οποίες είναι καρκινογόνες. Νιτρωζαμίνες έχουν βρεθεί σε ζυμούμενα κρέατα και σε προϊόντα ψαριών.

Στα ζυμούμενα αλλαντικά προστίθενται νιτρικά/νιτρώδη επειδή τα νιτρώδη έχουν επιθυμητές δράσεις.

Αυτές συνίστανται κυρίως στη δημιουργία και διατήρηση κόκκινου χρώματος και στην αναστολή ανεπιθύμητων μικροοργανισμών όπως του παθογόνου *Clostridium botulinum*. Η αργή αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη γίνεται από βακτήρια που παράγουν το ένζυμο αναγωγάση νιτρικών, μικρόκοκοι και σταφυλλόκοκοι. Στην πράξη επιδιώκεται χρήση μίγματος νιτρικών / νιτρωδών, και τα νιτρικά ανάγονται προς νιτρώδη, σε τέτοια ποσότητα ώστε να αναστέλλεται το *Clostridium botulinum*, και να μη δημιουργούνται νιτρωζαμίνες.

Τα νιτρώδη έχουν επίδραση στο χρώμα του κρέατος.

Το κρέας έχει σκοτεινό χρώμα που οφείλεται κυρίως στη μεγάλη ποσότητα μυοσφαιρίνης, ενώ υπάρχει και λίγη αιμοσφαιρίνη.

Το επιθυμητό χρώμα του κρέατος είναι το κόκκινο, ενώ μη επιθυμητό είναι το καστανό, γκρι, πράσινο ή άλλο χρώμα.

Οξειδωμένη μυοσφαιρίνη, γνωστή ως μεταμυοσφαιρίνη προσδίδει στο κρέας μία καστανή χροιά που είναι ανεπιθύμητη στον καταναλωτή. Αντίθετα, ανηγμένη μυοσφαιρίνη που έχει οξυγονωθεί (οξυμυοσφαιρίνη) προσδίδει κόκκινη χροιά στο κρέας. Έτσι, είναι επιθυμητό να υπάρχουν αναγωγικές συνθήκες στο κρέας. Αναγμένη μυοσφαιρίνη που δεν έχει οξυγονωθεί έχει μια ιώδη απόχρωση. Το χρώμα του νωπού κρέατος προσδιορίζεται από την αναλογία μυογλοβίνης, οξυμυογλοβίνης και μεταμυογλοβίνης.

Η σταθεροποίηση του χρώματος με την προσθήκη νιτρικών ή νιτρωδών (πάστωμα) παίζει σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία του κρέατος.

Τα νιτρικά ανάγονται σε νιτρώδη. Τα νιτρώδη συνήθως οξειδώνουν τη μυογλοβίνη (Fe II) προς μεταμυογλοβίνη (Fe III), και τα ίδια ανάγονται προς NO.



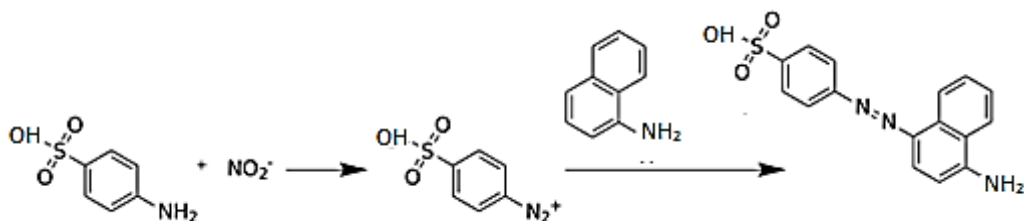
Σχήμα. Οξείδωση της μυογλοβίνης με νιτρώδη.

Το NO που προκύπτει σχηματίζει νιτροσουλ-μεταμυογλοβίνη (MMbNO), η οποία από τα αναπνευστικά συστήματα μετατρέπεται σε νιτροσουλ-μυογλοβίνη (MbNO), που έχει κόκκινο σταθερό χρώμα.

Το χρώμα του νιτρωμένου κρέατος είναι ανθεκτικό στη θέρμανση. Η μετουσιωμένη νιτροσουλ-μυογλοβίνη υπάρχει στο κρέας που έχει θερμανθεί. Η MbNO προστατεύει το κρέας αντιοξειδωτικά από την υπεροξείδωση του λίπους, με παγίδευση υπεροξειδικών ριζών λιπαρών οξέων. Η MbNO σχηματίζεται παρουσία των αναγωγικών παραγόντων.

Χημεία μεθόδου προσδιορισμού

Αρχή μεθόδου: Η ανίχνευση των νιτρωδών αλάτων στηρίζεται στην αντίδραση Griess-Ilsvay κατά την οποία σχηματίζεται ένα βαθύ ρόδινο αζώχρωμα (παρουσία νιτρωδών ιόντων) με την ανάμιξη του υδατικού εκχυλίσματος του δείγματος με σουλφανιλικό οξύ κα α-ναφθυλαμίνη (οξύ του Clevé).



Το σουλφανιλικό οξύ αντιδρά με τα νιτρώδη ιόντα σχηματίζοντας ένα διαζωνικό άλας, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με την α-ναφθυλαμίνη δίνοντας μία αζωένωση με ρόδινο χρώμα.

Η ένταση του χρώματος μετρείται φασματοφωτομετρικά στα 520nm.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υγρασία

Για τον προσδιορισμό, σε δοχείο ξήρανσης φέρονται με ράβδο 15 g άμμου (πλυμένης προηγουμένως με οξύ) και ξηραίνονται στους 103 °C. Μετά την ψύξη προστίθενται 5 g ομογενοποιημένου δείγματος και 5-10 mL αιθανόλης. Η μάζα ανακατεύεται καλά με τη ράβδο, και η αιθανόλη εξατμίζεται σε υδατόλουτρο 60-80 °C. Ακολουθεί ξήρανση σε πυριατήριο στους 103 °C για 2 ώρες και μέχρι σταθερού βάρους. Μετά την ψύξη τους σε ξηραντήρα, το δείγμα ζυγίζεται. Η % υγρασία προκύπτει από το βάρος του δείγματος πριν και μετά την ξήρανσή του.

Λίπος

Για το προσδιορισμό, 5,000 g ομογενοποιημένου δείγματος και 3 g ξηρής άμμου ανακατεύονται καλά σε κατάλληλο δοχείο με 4 g άνυδρο Na₂SO₄. Στο δοχείο προστίθενται **ακριβώς** 4 mL 1-βρωμοναφθαλενίου, και το μίγμα ομογενοποιείται καλά επί 3 λεπτά. Το μίγμα “διηθείται” σε ξηρό ηθμό, και 1-2 σταγόνες διηθήματος τοποθετούνται στην επιφάνεια του κάτω πρίσματος του διαθλασίμετρου, που έχει θερμοστατηθεί στους 25°C, και γίνεται ανάγνωση του δείκτη διάθλασης.

Το διαθλασίμετρο ρυθμίζεται προηγουμένως με νερό (δείκτης διαθλάσεως 1,333) ή με βρωμοναφθαλένιο (δ.δ. 1,6555 στους 25 °C).

Αλάτι

Για τον προσδιορισμό σε κωνική φιάλη των 250 mL 1 g δείγματος και προστίθενται 15 mL διαλύματος 0,05 N AgNO₃ και 5 mL νερού. Το περιεχόμενο της φιάλης ομογενοποιείται με ανακίνηση και θέρμανση στους 80 °C. Ακολουθεί καταβύθιση της πρωτεΐνης με την προσθήκη 5 mL πυκνού HNO₃ και ήπιος βρασμός για περίπου 10 min. Στο θερμό διάλυμα προστίθεται 0,5 g ουρίας και μετά την ανάμιξη και την ψύξη του, 1 mL νιτροβενζολίου και 50 mL νερού. Η

ουρία προστίθεται για να απομακρύνει τους νιτρώδεις ατμούς, και το νιτροβενζόλιο για να εμποδίσει την επαναδιάλυση του AgCl.

Αμέσως ογκομετρείται η περίσσεια του νιτρικού αργύρου με διάλυμα 0,05 N θειοκυανικού καλίου και δείκτη κεκορεσμένο διάλυμα άλατος τρισθενούς σιδήρου, ώσπου να εμφανιστεί πορτοκαλί χρώμα, που διατηρείται επί 15 sec.

1mL 0,05 N AgNO₃ αντιστοιχεί με 2,29 mg NaCl.

Νιτρώδη

Διάλυμα Carrez I (υδατικό διάλυμα τριένυδρου σιδηροκυανιούχου καλίου K₄Fe(CN)₆·3H₂O):

Διαλύονται 106±1g τριένυδρου σιδηροκυανιούχου καλίου σε 1000mL νερού.

Διάλυμα Carrez II (υδατικό διάλυμα διένυδρου οξικού ψευδαργύρου Zn(CH₃COO)₂·2H₂O):

Σε ογκομετρική φιάλη 1000mL διαλύονται 220±1g διένυδρου οξικού ψευδαργύρου και γίνεται προσθήκη 30mL οξικού οξέος και συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι της χαραγή με νερό.

Αντιδραστήριο No1: 0,5g σουλφανιλικού οξέος και 30mL οξικού οξέος διαλύονται σε 120 mL νερού και το διάλυμα διηθείται.

Αντιδραστήριο No2^a: 0,2g α-ναφθυλαμίνης διαλύεται σε 120 mL θερμού νερού και μετά την ψύξη προστίθενται 30mL οξικού οξέος. Ακολουθεί διήθηση του διαλύματος.

Πρότυπο διάλυμα νιτρωδών: 0,498 g NaNO₂ διαλύονται σε νερό απαλλαγμένο νιτρωδών αλάτων, το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη του 1L και συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι τη χαραγή με νερό (διάλυμα Α). 100 mL από το διάλυμα Α αραιώνονται στο 1L (διάλυμα Β). Από το διάλυμα Β λαμβάνονται 10 mL και αραιώνονται στο 1L (διάλυμα Γ). 1mL του τελικού διαλύματος = 0,000498mg NaNO₂.

Πορεία

1. 5 g δείγματος 300 mL θερμού νερού ~80°C τοποθετούνται σε ογκομετρική των 500mL και γίνεται καλή ανάδευση. Η ογκομετρική φιάλη μεταφέρεται σε ατμόλουτρο και αφήνεται για 1,5 ώρα με ενδιάμεση ανακίνηση (δεν τοποθετείται πώμα στην ογκομετρική φιάλη).
2. Στη συνέχεια προστίθενται 3 mL διαλύματος Carrez I και 3mL διαλύματος Carrez II και συμπληρώνεται ο όγκος της φιάλης μέχρι τη χαραγή με νερό. Ακολουθεί ανάμειξη και μετά από περίπου 10-20min το διάλυμα διηθείται.
3. Από το διηθημένο διάλυμα λαμβάνονται 25 mL και μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Συμπληρώνεται ο όγκος με νερό έως τη χαραγή.
4. Σε αυτό το σημείο ετοιμάζονται τα διαλύματα της πρότυπης καμπύλης από το πρότυπο διάλυμα NaNO₂: 0 (λευκό) – 5 – 10 – 15 – 20 και 25 mL προτύπου διαλύματος νιτρωδών (διάλυμα Γ) μεταφέρονται σε ογκομετρικές φιάλες των 50mL και συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι τα 50 mL. Η περιεκτικότητα 1 mL πρότυπου διαλύματος νιτρωδών είναι 0,1 μg αζώτου και 0,5 μg NaNO₂.

5. Γίνεται προσθήκη 1 mL διαλύματος No1 και 1 ml διαλύματος No2^a (στα δείγματα και στα διαλύματα της πρότυπης), ανάδευση και αναμονή 1 ώρα για την ανάπτυξη του χρώματος (σκοτάδι).
6. Μέτρηση της απορρόφησης των διαλυμάτων (δείγματα και πρότυπα) στα 520 nm.
7. Κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη (απορρόφηση/μg NaNO₂). Με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης και της απορρόφησης του αγνώστου δείγματος υπολογίζεται η ποσότητα των νιτρωδών στο δείγμα.

Τυπική εξίσωση $A = 0,0111 C - 0,028$

Όπου A η απορρόφηση και C η συγκέντρωση σε μg / 50 mL διαλύματος που αναλύθηκε (25 mL διηθήματος προϊόντος κρέατος).

Τα 25 mL διηθήματος προϊόντος κρέατος προέρχονται από 0,25 g προϊόντος κρέατος. Αυτό καθόσον από 5 g προϊόντος κρέατος προκύπτουν με την πειραματική πορεία 500 mL διηθήματος. Έτσι, το αποτέλεσμα που προκύπτει σε μg / 50 mL διαλύματος που αναλύθηκε πολλαπλασιάζεται επί 4000 (1000 g : 0,25 g) για να υπολογιστούν τα μg / Kg προϊόντος κρέατος, είτε επί 4 για να υπολογιστούν τα mg / Kg προϊόντος κρέατος.

Βιβλιογραφία

Ρούσσης Ι. α) Εξέταση τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 1988, β) Εργαστηριακές ασκήσεις ελέγχου ποιότητας τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2001, γ) Χημεία Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2019.

Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.