

ΑΣΚΗΣΗ 8

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

Εργαστήριο Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων
Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- 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, σπορέλαια, λίπη διαφόρων προελεύσεων).
- Επιπλέον, υπάρχουν τρόφιμα που περιέχουν πολύ υψηλό ποσοστό λίπους, όπως το βούτυρο και το κακάο.

• Προσδιορισμός λίπους

Ο προσδιορισμός του λίπους στα τρόφιμα:

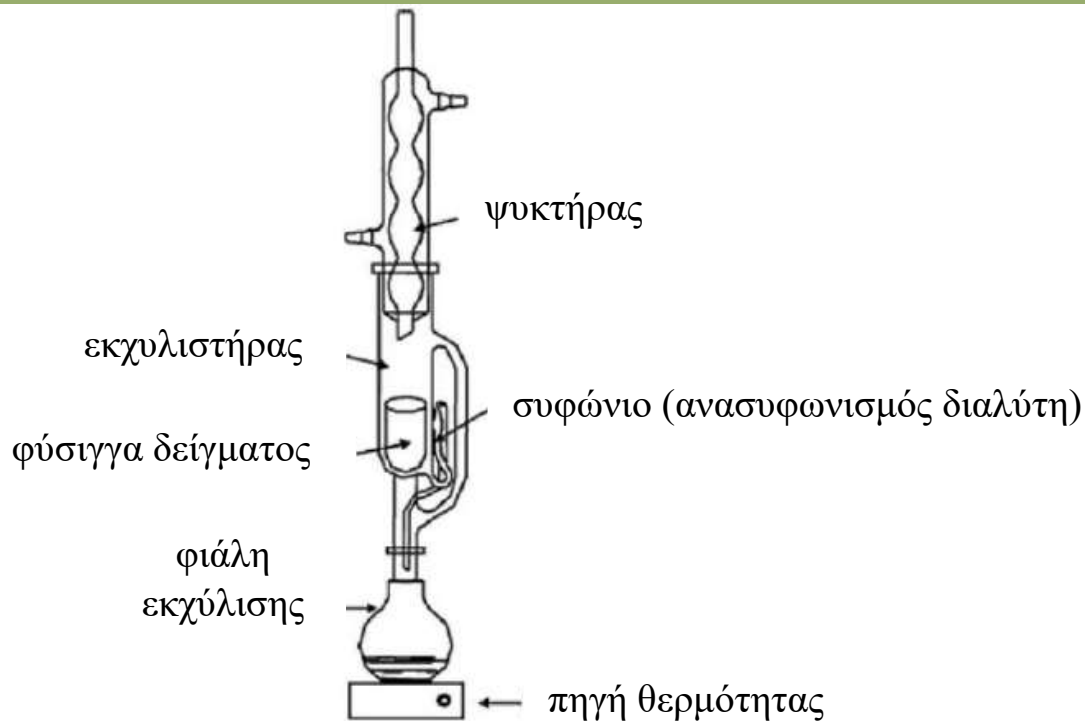
- την περιεκτικότητα των τροφίμων σε μία από τις τρεις θεμελιώδεις ύλες διατροφής του ανθρώπου,
- αποτελεί σημαντικό αναλυτικό μέσο ελέγχου της ποιότητας και γνησιότητας πολλών τροφίμων (γάλα, τυρί κλπ.) ή και βιομηχανικών πρώτων υλών (ελαιούχοι σπόροι κ.ά.).

Οι κυρίως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι:

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

Εκχύλιση κατά Soxhlet (συσκευής διακοπτόμενης εκχύλισης κατά Soxhlet)

- 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.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- 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 καλύψει 1,5 φορά το όγκο του εκχυλιστήρα (μία φορά υπερχείλιση 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).
- ΠΡΟΣΟΧΗ: η θέρμανση πρέπει να είναι χαμηλή έτσι ώστε ο βρασμός του διαλύτη στη σφαιρική να είναι ήπιος για να μην υπάρχει απώλεια του διαλύτη από το επάνω άκρο του ψυκτήρα.

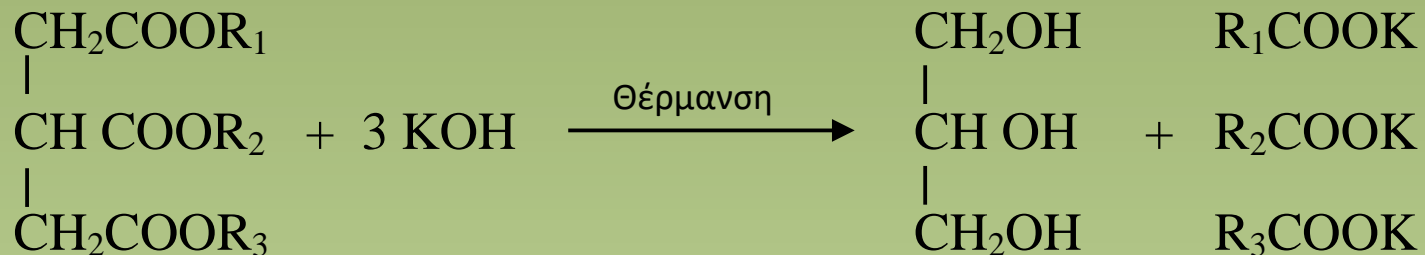
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- 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

% λίπος = $[(\text{βάρους σφαιρικής μετά την εκχύλιση} - \text{βάρους σφαιρικής πριν την εκχύλιση}) \times 100] / 5$

Αριθμός σαπωνοποίησης

- Είναι τα mg KOH που απαιτούνται για να εξουδετερώσουν (σαπωνοποιήσουν) τα λιπαρά οξέα, που προκύπτουν από την πλήρη σαπωνοποίηση 1 g δείγματος.
- Όταν ένα λίπος ή λιπαρή ύλη περιέχει λιπαρά με μικρό μοριακό βάρος → μεγαλύτερος ο ΑΣ
- Είναι μέτρο του μέσου μοριακού βάρους των τριγλυκεριδίων ή λιπαρών οξέων



- Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη ζυγίζονται 1-2 g λιπαρής ύλης + 25 ml αλκοολικού δ/τος KOH 0,5 N (με προχοΐδα) (+ πέτρες βρασμού)
- Σαπωνοποίηση σε κάθετο ψυκτήρα για περίπου 1 ώρα.
- Ογκομέτρηση της περίσσειας KOH με 0,5 N HCl (φαινολοφθαλεΐνη)
- Απαιτείται λευκός προσδιορισμός (όλα τα αντιδραστήρια χωρίς δείγμα)



- Ο αριθμός σαπωνοποίησης υπολογίζεται από τον τύπο:

$$A.S. = \frac{28,05 \cdot (\alpha - \beta)}{\text{βάρος δείγματος (g)}}$$

Όπου

α = τα ml του δ/τος 0,5 N HCl που καταναλώθηκαν στο λευκό προσδιορισμό

β = τα ml του δ/τος 0,5 N HCl που καταναλώθηκαν στο δείγμα.

- Χρησιμοποιείται KOH και όχι NaOH γιατί οι σάπωνες του καλίου είναι πιο ευδιάλυτοι στην αλκοόλη και έτσι το μίγμα είναι ομοιογενές.
- Η ογκομέτρηση γίνεται εν θερμώ για να αποφεύγεται η καθίζηση του σάπωνα και να μη δημιουργούνται σφάλματα.

Αριθμός Ιωδίου (μέθοδος Hanus)

- 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 ελαϊκό οξύ), ενώ το αραβοσιτέλειο και άλλα σπορέλαια είναι πολύ πλουσιότερο σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (σχεδόν αποκλειστικά λινελαϊκό οξύ).
- Τα ζωικά λίπη είναι πλούσια σε κορεσμένα λιπαρά οξέα.
- Το % ποσοστό του αλογόνου, εκφρασμένο σε ιώδιο, που απαιτείται για να κορεσθούν τα ακόρεστα οξέα μιας λιπαρής ύλης.
- Είναι ανάλογος με τον αριθμό των διπλών δεσμών.
- Έλεγχος νοθείας π.χ. ελαιολάδου με άλλα φυτικά έλαια.

Παράδειγμα το ελαϊκό οξύ προσλαμβάνει δύο άτομα αλογόνου (A.I. 89,96) και το λινελαϊκό οξύ τέσσερα (A.I. 181,22).

- Σε φιάλη ιωδίου διαλύονται 0,2-0,25 g λαδιού με 10 ml χλωροφορμίου.
- Με προχοΐδα προστίθενται 25 ml ειδικού διαλύματος ιωδίου.
- Πωματισμένη η φιάλη αφήνεται 30 λεπτά στο σκοτάδι με ενδιάμεσες ανακινήσεις.
- Προσθήκη 15 ml δ/τος KI 10%
- Η περίσσεια του I_2 ογκομετρείται με διάλυμα 0,1 N $Na_2S_2O_3$ έως να ατονήσει το χρώμα του ιωδίου.



- Προσθήκη δείκτη αμύλου και συνέχιση της ογκομέτρησης μέχρι να εξαφανιστεί το κυανό χρώμα.
- Απαιτείται λευκός προσδιορισμός.



- Ο αριθμός ιωδίου (A.I.) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$A.I. = \frac{(\alpha - \beta) \cdot N \cdot 12,69}{\text{βάρος δείγματος}(g)}$$

Όπου

α = τα ml του 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκαν στο λευκό προσδιορισμό

β = τα ml του 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκαν στο δείγμα

N = ο τίτλος του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (εδώ 0,1)

Εξέταση στο υπεριώδες φως

- Τα εδώδιμα 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.
- Από την άλλη πλευρά, τα σπορέλαια παρουσιάζουν, σε διάφορους βαθμούς, σαφή φθορισμό στα περίπου 470 nm.
- Απλή γρήγορη όχι πολύ ακριβής μέθοδος ελέγχου γνησιότητας ενός λαδιού.
- Παρατηρείται ο φθορισμός του ελαίου κάτω από λάμπα UV (προσοχή!!).

- Απλή γρήγορη όχι πολύ ακριβής μέθοδος ελέγχου γνησιότητας ενός λαδιού.
- 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.
- Παρατηρείται ο φθορισμός του λαδιού κάτω από λάμπα UV (προσοχή!!).



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

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ

για την προσοχή σας