



Προσδιορισμός και έλεγχος λιπαρών υλών και λιπιδίων



Ε. Κατσανίδης

Ορισμός

- Λιπαρές ύλες ή λιπίδια καλούνται τα συστατικά των τροφίμων που είναι αδιάλυτα στο νερό και διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες.



[Λιπαρά σώματα]

- Λιπαρά οξέα
 - Απλά (όχι διακλαδισμένα), με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα
 - Κορεσμένα, μονο- & πολύ-ακόρεστα (*cis* διπλοί δεσμοί)
- Μονο-, δι- και τριγλυκερίδια
 - Εστέρες ενός (απλά) ή περισσότερων (μικτά) λιπαρών οξέων με γλυκερόλη (αλκοόλη)
- Φωσφολιπίδια
 - Λεκιθίνη, κεφαλίνη
- Αλκοόλες μεγάλου Μ.Β.
 - Χοληστερόλη (χοληστερίνη)
- Λιποδιαλυτές βιταμίνες (A, D, E & K)



Ε. Κατσανίδης

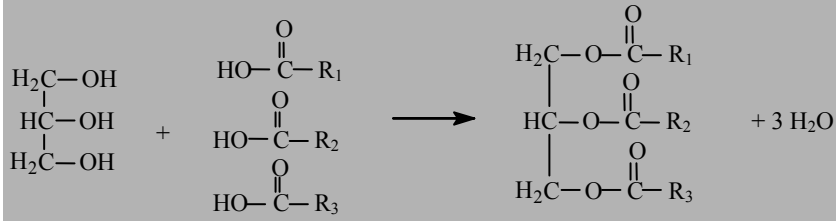
[Λιπαρά οξέα]

- Κορεσμένα λιπαρά οξέα
 - βουτυρικό οξύ (C4:0), παλμιτικό οξύ (C16:0)
- Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα
 - Ελαϊκό (δεκαοκταενοϊκό) οξύ (C18:1)
- Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα
 - Λινελαϊκό οξύ (C18:2, ω-6)
 - α-Λινολενικό οξύ (C18:3, ω-3)



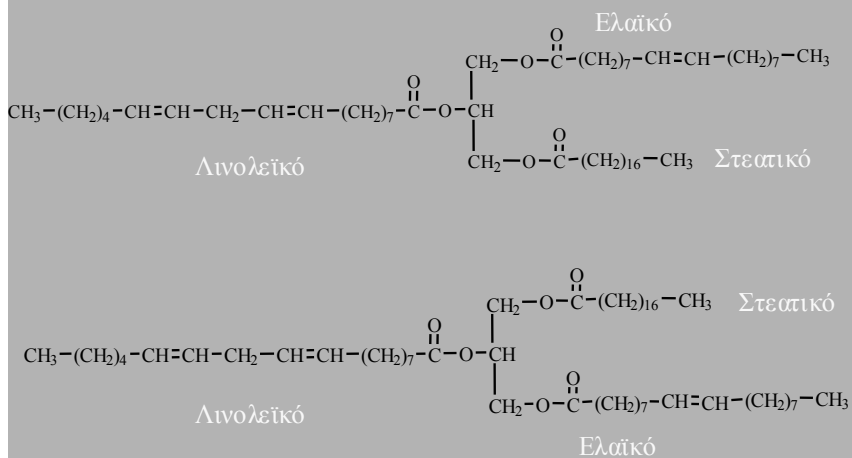
Ε. Κατσανίδης

[Τριγλυκερίδια (ουδέτερα λίπη)]



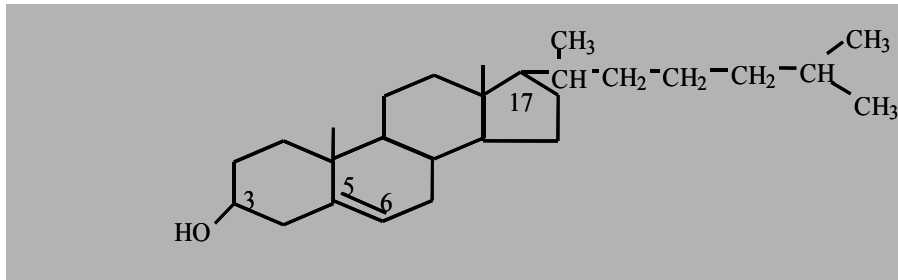
Ε. Κατσάνιδης

[Τριγλυκερίδια]



Ε. Κατσάνιδης

[Χοληστερόλη]



Ε. Κατσανίδης

[Αναλύσεις λιπαρών ουσιών – τι;]

- Προσδιορισμός λιποπεριεκτικότητας.
- Διαχωρισμός & προσδιορισμός των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων.
- Προσδιορισμός άλλων συστατικών του λίπους (ασαπυνοποίηση, βιταμίνες κ.α.).
- Φυσικοχημικές μετρήσεις (πυκνότητα, δ , διάθλαση, χρώμα, ρεολογία κ.α.).



Ε. Κατσανίδης

[Αναλύσεις λιπαρών ουσιών – γιατί;]

- Προσδιορισμός χημικών σταθερών
 - τιμή K, αριθμός οξύτητας, ιωδίου κλπ.
- Ανίχνευση νοθείας
 - προσθήκη σπορέλαιου σε βούτυρο, σε ελαιόλαδο
- Διαπίστωση αλλοίωσης
 - πολυμερισμός, οξείδωση, υδρόλυση



[Προσδιορισμός της λιποπεριεκτικότητας]

- Με εκχύλιση (π.χ. Soxhlet)
- Με φυγοκέντριση (π.χ. Gerber)
- Με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR) – ακριβή μέθοδος, μόνο για ερευνητικούς σκοπούς



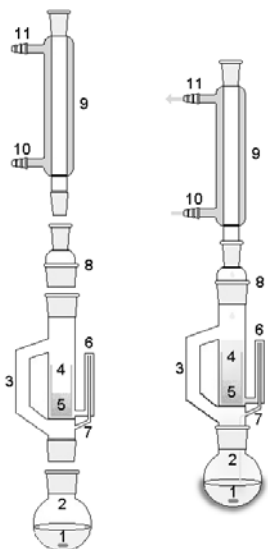
[Εκχύλιση]

- Συνήθως απαιτείται ξήρανση και κατάτμηση του δείγματος πριν την εκχύλιση
- Επιλογή κατάλληλου διαλύτη σε σωστή αναλογία
- Συνήθως είναι συνεχής (Soxhlet)



Ε. Κατσάνιδης

[Soxhlet]



Ε. Κατσάνιδης

[Διαλύτες για λιπαρά σώματα]

- Δι-αιθυλ-αιθέρας (σ.ζ. 34,6 °C)
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
- Πετρελαϊκός αιθέρας (μίγμα, σ.ζ. 35-45 °C)
- Χλωροφόρμιο - μεθανόλη
 $\text{CHCl}_3 / \text{CH}_3\text{OH}$ (2:1 v/v)
- Διάφορα μίγματα οργανικών διαλυτών (αλκάνια, αλκοόλες, ακετόνη κλπ.) με διαφορετικό βαθμό πολικότητας.



Ε. Κασανίδης

[Φυσικοχημικές μέθοδοι]

[Σημείο τήξεως]

- Τα λίπη και έλαια είναι μίγματα τριγλυκεριδίων και δεν έχουν ένα συγκεκριμένο σημείο τήξεως.
- Ανάλογα με τη σύσταση των τριγλυκεριδίων μεταβάλλεται και το σημείο τήξεως.
- Κρυστάλλωση του ρευστοποιημένου λίπους σε τριχοειδή σωλήνα (1mm) και κατόπιν θέρμανση με σταθερό ρυθμό (0,5 °C/min) μέχρι την πλήρη διαύγαση του δείγματος.



Ε. Κατσανίδης

[Σημείο στερεοποίησης]

- Μετράμε τη θερμοκρασία όπου παρατηρείται η στερεοποίηση σαπωνοποιημένου δείγματος.
- Λόγω της κρυστάλλωσης παρατηρείται στιγμιαία αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος (θερμοκρασία Titer).



Ε. Κατσανίδης

[Πυκνότητα]

- Τήξη => διαστολή
- Κρυστάλλωση => συστολή
- Διαστολομετρία (dilatometry): η μέτρηση της μεταβολής του ειδικού όγκου του λίπους με μεταβολή της θερμοκρασίας.
- Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του δείκτη στερεού λίπους (SFI) που αποτελεί ένδειξη για το βαθμό υδρογόνωσης της λιπαρής ύλης.



Ε. Κασανίδης

[Δείκτης διάθλασης]

- Χαρακτηριστικός για την ταυτοποίηση λιπών και ελαίων.
- Σχετίζεται με το βαθμό ακορεστότητας.
- Συσχετίζεται με τον αριθμό ιωδίου.



Ε. Κασανίδης

[Φασματοσκοπική εξέταση]

- Υπέρυθρη φασματοσκοπία
 - Εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό του ποσοστού των trans-ισομερών και κατά συνέπεια του βαθμού υδρογόνωσης.
 - Μέτρηση σε $\lambda=103$ nm (παραμόρφωση C-H δεσμού)
- Υπεριώδης φασματοσκοπία
 - Απορρόφηση συζυγών διπλών δεσμών
 - Μέτρηση βαθμού οξειδωσης του λαδιού



[Χρωματογραφία]

- Χρησιμοποιείται κυρίως η αέρια χρωματογραφία (gas chromatography) για τον προσδιορισμό της σύστασης των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων.
- Μπορεί έτσι να γίνει έλεγχος νοθείας, αφού κάθε είδος λαδιού έχει τη δική του σύσταση λιπαρών οξέων.



[Χημικοί δείκτες]

[Βαθμός οξύτητας]

- Μέτρο των ελεύθερων λιπαρών οξέων στη λιπαρή ύλη.
- Δείκτης του βαθμού υδρόλυσης (χημικής και ενζυμικής) και οξείδωσης.



[Αριθμός ιωδίου]

- Προσδιορισμός του βαθμού ακορεστότητας των λιπαρών οξέων του λαδιού.
- Προσδιορίζονται τα g I_2 που προστίθενται σε 100g λιπαρής ύλης για τον κορεσμό των λ.ο.
 - Το ελαιϊκό οξύ (1 δ.δ.) απορροφά 2 άτομα I_2
 - Το λινελαϊκό οξύ (2 δ.δ.), 4 άτομα I_2 , κ.ο.κ.



[Αριθμός σαπωνοποίησης]

- Δείκτης της περιεκτικότητας των τριγλυκεριδίων σε μικρού ή μεγάλου ΜΒ λιπαρά οξέα.
- Υπολογίζονται τα mg KOH που απαιτούνται για τη σαπωνοποίηση 1g λίπους ή λαδιού
- $C_3H_5(R)_3 + 3KOH \rightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3RCOOK$



[Άλλοι δείκτες (βούτυρο)]

- Αριθμός Reichert – Meissl
 - Προσδιορίζει τα ευδιάλυτα στο νερό λ.ο. όπως το βουτυρικό, καπρονικό.
- Αριθμός Polenske
 - Προσδιορίζει τα αδιάλυτα στο νερό λ.ο. όπως το καπρυλικό, καπρυνικό, μυριστικό.
- Αριθμός Kirschner
 - Για τον προσδιορισμό του βουτυρικού οξέος.



[Χρωστικές αντιδράσεις]

[Αντίδραση Baudouin]

- Ανίχνευση σησαμέλαιου.
- Σησαμέλαιο + HCl + φουρφουράλη → κόκκινο χρώμα λόγω παραγωγής σησαμόλης από τη σησαμολίνη του λαδιού



[Αντίδραση Bellier]

- Ανίχνευση προσθήκης σπορέλαιου σε βούτυρο ή σε ελαιόλαδο.
- Αντιδραστήριο Bellier: κορεσμένο δ/μα ρεζορκίνης σε βενζόλιο + νιτρικό οξύ + δείγμα λαδιού → διάφορα χρώματα.



[Αντίδραση Halphen]

- Ανίχνευση βαμβακέλαιου.
- Σχηματισμός χρώματος κατά τη θέρμανση λαδιού με δ/μα θείου, CS_2 και αμυλικής αλκοόλης λόγω παρουσίας κυκλικών λιπαρών οξέων (στερκουλικό, μαλβαλικό).
- Περιορισμένη χρήση λόγω μη-εφαρμογής σε υδρογονωμένα λάδια.



Ε. Κατσανίδης

[Αντίδραση νιτρικού οξέος – αντίδραση Κώνστα - Συνοδινού]

- Σχηματισμός χρώματος κατά την ανατάραξη λαδιού με πυκνό νιτρικό οξύ.
- Παρθένο ελαιόλαδο → αχυροκίτρινο
- Ραφινέ ελαιόλαδο → αχυροκίτρινο έως γκριζοκίτρινο
- Σπορέλαια → καστανό έως ιώδες

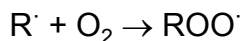
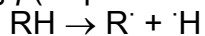


Ε. Κατσανίδης

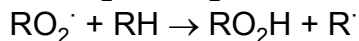
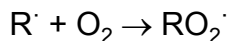
[Οξείδωση λιπών]

- Αυτοοξείδωση

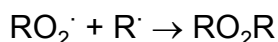
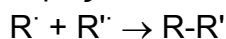
Έναρξη (παρουσία θερμ, ακτινοβολίας, μετάλλων)



Διάδοση



Τερματισμός



Ε. Κασανίδης

[Ελεύθερες ρίζες (free radicals)]

- είναι μοριακές ενώσεις που μπορούν να υπάρξουν αυτούσιες και έχουν ένα τουλάχιστον μονήρες ηλεκτρόνιο (συμβολίζεται με την τελεία \cdot). Συνήθως δεν φέρουν φορτίο, αλλά υπάρχουν και θετικά ή αρνητικά φορτισμένες ρίζες. Είναι πολύ πιο δραστικές από τις απλές ενώσεις καθώς αντιδρούν με σκοπό να αποκτήσουν άλλο ένα ηλεκτρόνιο για τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίων.



Ε. Κασανίδης

Μέθοδοι μέτρησης της οξειδωσης

- Τιμή υπεροξειδίων (PV) – ελευθέρωση I_2 από KI και ογκομέτρηση με $Na_2S_2O_3$
$$2RCOOH + 2KI \rightarrow ROOK + 2HI$$
$$ROOH + 2HI \rightarrow ROH + I_2 + H_2O$$
$$2 Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$
- Θειοβαρβιτουρικό οξύ (TBA) – μέτρηση δευτερογενών προϊόντων οξειδωσης



Μέθοδοι μέτρησης της οξειδωσης (συν.)

- Τιμή ανισιδίνης (AV) –
 - Αλδεΐδες (2-αλκενάλες) + p-ανισιδίνη
A350nm
- Totox (OV) = 2xPV + AV
- Φασματοφωτομετρία υπεριώδους (UV)
 - 234nm - συζυγή διένια (conjugated dienes)
 - 268nm - συζυγή τριένια (conjugated trienes)



[Μέθοδοι μέτρησης της οξείδωσης (συν.)]

- Χρωματογραφικές μέθοδοι (αέρια χρωματ.)
 - Προσδιορισμός πτητικών ουσιών όπως αλδεΐδες κλπ.
 - Συνήθως προηγούνται μέθοδοι συλλογής και συγκέντρωσης των πτητικών ουσιών.
- Οργανοληπτικές μέθοδοι



[Μέθοδος ενεργού οξυγόνου]

- Μέτρηση αντοχής λαδιού στην οξείδωση
- Διοχέτευση οξυγόνου μέσα στη μάζα του λαδιού (20g) υπό συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασία 100 °C) και μέτρηση του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη συγκεκριμένου αριθμού υπεροξειδίων (100 meq/Kg).

