

# ΕΠΙ ΔΙΑΚΡΙΤΙΚΗΣ ΤΙΝΟΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ ΚΑΙ ΣΠΟΡΕΛΑΙΩΝ

## UEBER EIN UNTERSCHIEDLICHES VERHALTEN VON OLIVEN-UND SAMENOELLEN

Von G. KARAGUNIS und D. SOLOMOS

Υπό Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ και Δ. ΣΟΛΩΜΟΥ

*Ἀνεκινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Γ. Καραγκοῦνη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 11ης Ἀπριλίου 1938.*

Ἐν ἐκ τῶν προβλημάτων, ἅτινα ἀπασχολοῦσι τοὺς χημικοὺς ἐν Ἑλλάδι εἶναι καὶ ἡ ἀνίχνευσις σπορελαίων ἐντὸς ἐλαιολάδου πρὸς ἀνακάλυψιν νοθείας αὐτοῦ. Ἡ συνήθης σήμερον ἐφαρμοζομένη ἀντίδρασις εἶναι ἡ τοῦ Baudouin, ἥτις, συνισταμένη εἰς τὴν ἐμφάνισιν ἐρυθρᾶς χρώσεως κατὰ τὴν ἀνατάραξιν μὲ ἀλκοολικὸν διάλυμα φουρφουρόλης καὶ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν καὶ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ σησαμελαίου ἐντὸς ἐλαιολάδου. Καίτοι ἡ μέθοδος αὕτη τυγχάνει εὐρυτάτης ἐφαρμογῆς, ἐν τούτοις δὲν δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀπολύτως βέβαιος, καθ' ὅσον ἡ ἐμφάνισις καὶ ὁ καθορισμὸς τοῦ χρώματος τῆς ἀντιδράσεως ὑπόκειται πολλᾶκις εἰς ἀνεξέλεγκτους διακυμάνσεις.

Σκοπὸς τῆς ἐργασίας μας ἦτο ἡ ἀνεύρεσις διακριτικῆς τινος φυσικῆς ἰδιότητος μεταξύ σπορελαίων καὶ ἐλαιολάδων, ἥτις νὰ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν σπορελαίων ἐντὸς ἐλαιολάδων. Τὸ φάσμα τῆς ἀπορροφῆσεως π.χ. θὰ εἶναι ἀσφαλῶς διάφορον μεταξύ ἐλαιολάδων καὶ σπορελαίων, ἀλλὰ ὁ προσδιορισμὸς αὐτοῦ καὶ δὴ εἰς τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν ἔνθα θὰ ἀνέμενε τις ἀτομικὰς διαφορὰς, προσκρούει εἰς τὸ ὅτι δὲν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ εἰς εὐρυτέρων κλίμακα λόγῳ τοῦ μεγάλου κόστους τοῦ φασματογράφου.

Ἐσκέφθημεν ὅτι, ἐὰν τὰ σπορέλαια καὶ ἐλαιολάδα περιέχωσι πράγματι χρωστικὰς οὐσίας διαφόρου συντακτικοῦ τύπου καὶ κατὰ συνέπειαν διαφόρου χρώματος, θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἀντικατασταθῆ ἡ φασματοσκοπικὴ ἀνάλυσις διὰ μιᾶς προσροφητικῆς ἀναλύσεως καὶ διὰ τῆς στήλης Tswett. Ἀφορμῆ τοῦ συλλογισμοῦ αὐτοῦ ὑπήρξε δημοσίευσίς τοῦ Ὀλλανδοῦ Boekenooogen\*, ὅστις ἐξήτασε τὴν προσρόφησιν τῶν ὀνομαζομένων λιποχρωστικῶν εἰς διάφορα μέσα. Τὸ πρόβλημα τὸ ὁποῖον ἐνδιέφερον αὐτὸν εἶναι τελείως διάφορον τοῦ ἰδικοῦ μας καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ ἐργασία αὐτοῦ δὲν ἔχει σημεῖον ἐπαφῆς μετὰ τῆς ἰδικῆς μας.

Πράγματι, ὡς ἐκ τῆς πορείας τῆς ἐργασίας ταύτης δείκνυται, αἱ χρωστικαὶ τῶν ἐλαιολάδων καὶ σπορελαίων δεσμεύονται εἰς τὴν στήλην τοῦ Tswett μὲ διάφορα προσροφητικά, κατὰ τοιοῦτον τρόπον,

ὥστε τῇ χρησιμοποιήσῃ καὶ τοῦ φθορισμοῦ αὐτῶν εἰς διάφορα μήκη κύματος νὰ δύναται νὰ γίνῃ ἀναγνώρισις καὶ ἀποχωρισμὸς αὐτῶν.

Ἐκ τῶν διαφορωτάτων προσροφητικῶν μέσων τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποίησαμεν πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον, εὐρέθη ὅτι τὸ  $Al(OH)_3 \cdot Al_2O_3$ , καὶ ἡ καολίνη δεικνύουσι τὰς χαρακτηριστικώτερας προσροφητικὰς ἰδιότητας.

Ὁ τρόπος τῆς ἐργασίας ἦτο δι' ὅλα τὰ προσροφητικά ὁ ἑξῆς: Ἐντὸς σωλήνος μήκους 20 ἐκ. μ. καὶ διαμέτρου 2 ἐκ. μ. τίθεται τὸ προσροφητικὸν μέσον καὶ ἐνεργοποιεῖται διὰ θερμάνσεως μέχρι 200° εἰς τὸ κενόν. Κατόπιν ἐκ μιᾶς προχοῖδος, ἀεροστεγῶς συνδεμένης μετὰ τῆς στήλης αὐτῆς, προστίθεται τὸ ἔλαιον ἐπίσης ὑπὸ κενόν. Εἰς διάστημα ὀλίγων ὥρων τὸ ἔλαιον διέρχεται διὰ τῆς στήλης ἀφίνον ἐπ' αὐτῆς χαρακτηριστικὸς ἐγγχρώμους δακτυλίους, οἵτινες προσβαλλόμενοι ὑπὸ διαφόρων μηκῶν κύματος φθορίζουν καὶ χρησιμεύουν πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν ἐλαιολάδων καὶ σπορελαίων.

Τὰ ἀποτελέσματα τοιοῦτων παρατηρήσεων μὲ ἐλαιολάδων, σησάμελαιον καὶ βαμβακέλαιον, ἐμφαίνονται ἐκ τῶν πινάκων I, II καὶ III, ἔνθα εἶναι ἀναγεγραμμένη: α) ἡ μορφή τοῦ χρωματογράμματος, ὡς αὕτη ἐμφανίζεται εἰς τὸ φῶς τῆς ἡμέρας, καὶ β) ἡ ἐμφάνισις αὐτοῦ εἰς τὸ ἰώδες (μῆκος κύματος 3660 Å) εἰς τὸ κυανοῦν (4360 Å) καὶ εἰς τὸ κιτρινοπράσινον (5090 Å). Ἐπίσης εἶναι ἀναγεγραμμένον τὸ χρῶμα τοῦ διηθήματος εἰς τὰ αὐτὰ μήκη κύματος, ὡς καὶ ἡ ἐμφάνισις τοῦ ἐλαίου πρὸ τῆς διόδου τοῦ διὰ τῆς στήλης τοῦ Tswett.

Ὡς φαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος, δὲν ὑπάρχει ἀπλή τις σχέσις μεταξύ φθορισμοῦ καὶ συνθέσεως τοῦ ἐλαίου, διότι δὲν εἶναι δυνατόν μετ' ἀσφαλείας νὰ διακρίνωμεν τὸν καθαρὸν πράσινον τοῦ ἐλαιολάδου ἀπὸ τὸν σύνθετον πράσινον φθορισμὸν τοῦ σησαμελαίου συνιστάμενον ἀπὸ κυανοῦν καὶ κίτρινον. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸ βαμβακέλαιον. Πολὺ ὀλιγώτερον δὲ θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἀνιχνεύσωμεν τὸ σησάμελαιον ἐντὸς ἐλαιολάδου μόνον ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ φθορισμοῦ.

Ὁταν ὅμως τὰ ἔλαια διέλθουν διὰ τῆς στήλης ἐνὸς τῶν κάτωθι ἀναφερομένων προσροφητικῶν, τότε ἐπέρχεται προσρόφησις τῶν χρωστικῶν εἰς διάφορα ὕψη καὶ συνεπῶς ἀποχωρισμὸς αὐ-

\* H. A. Boekenooogen Rec. des trav. Chim. des Pays-Bas 56, 351, 1937.

ΠΙΝΑΞ Ι

Al(OH)<sub>3</sub> ως προσροφητικόν θερμανθέν μέχρις 120 βαθμῶν.

Είδος έλαιου	Κατάστασις παρατηρουμένου έλαιου	Μήκη κύματος			
		Λευκόν φῶς	Ίώδες (3660 Å)	Κυανού (4360 Å)	Κιτρινοπράσινον (5990 Å)
Έλαιόλαδον	Έλαιον πρό τῆς διηθήσεως	Κιτρινοπράσινον	Πράσινος φθορισμός	Καστανέρυθρος φθορισμός	Ανάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Αδστηρῶς κίτρινος δακτύλιος	Δακτύλιος έξαφανίζεται. Ανάκλασις Ιώδους	Δακτύλιος μελανός	Ανάκλασις
	Διήθημα	Ασθενές κιτρινοπράσινον	Ασθενής κιτρινώλευκος φθορισμός	Έρυθροϊώδης φθορισμός	Ανάκλασις
Σησαμέλαιον	Έλαιον πρό τῆς διηθήσεως	Κίτρινον	Κιτρινοπράσινος φθορισμός (κυανούς+κίτρινος)	Κιτρινοπράσινος φθορισμός	Ανάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Πορτοκαλοκαστανόχρους δακτύλιος	Πορτοκαλόχρους φθορισμός τοῦ δακτυλίου	Δακτύλιος Ιώδης	Δακτύλιος ὡς σκιά
	Διήθημα	Άχρουν	Κυανούς φθορισμός	Κίτρινος φθορισμός	Ανάκλασις
Βαμβακέλαιον	Έλαιον πρό τῆς διηθήσεως	Έρυθροκίτρινον	Πράσινος φθορισμός	Κιτρινοπράσινος φθορισμός	Ανάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Κιτρινοπορτοκαλόχρους δακτύλιος	Ασθενής πορτοκαλόχρους φθορισμός τοῦ δακτυλίου	Δακτύλιος Ιώδης	Δακτύλιος ὡς σκιά
	Διήθημα	Έλαφρῶς κίτρινον	Φθορισμός πράσινος (κυανούς+κίτρινος)	Κίτρινος φθορισμός	Ανάκλασις

τῶν λόγω τῆς διαφόρου προσροφητικῆς Ικανότητος. Οὕτω τελείται ἡ ἀνίχνευσις αὐτῶν διὰ τοῦ χρώματός των καὶ τοῦ φθορισμοῦ των εἰς τὰ διάφορα μήκη κύματος.

Οἱ πίνακες δὲν ἔχουσι ἀνάγκην ἐξηγήσεως τινος καὶ δύνανται δι' ἑνός μόνον παραδείγματος νὰ καταστῶσι καταληπτότεροι. Τὸ έλαιόλαδον π.χ. πρό τῆς διόδου του διὰ τῆς στήλης τοῦ Tswett φθορίζει μὲ πράσινον χρῶμα εἰς τὸ Ιώδες, μὲ καστανέρυθρον δὲ εἰς τὸ κυανού. Διερχόμενον διὰ τῆς στήλης ὑδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἐγκαταλείπει κίτρινον δακτύλιον, ὃ ὁποῖος παρατηρούμενος εἰς τὸ ὑπεριώδες φῶς έξαφανίζεται τελείως, καθ' ὅσον δλόκληρος ἡ στήλη, ἀνακλῶσα τὸ Ιώδες φῶς, συγκαλύπτει αὐτόν. Διὰ παρατήρησεως ὁμοῦ μὲ κυανού φῶς ὁ δακτύλιος ἐμφανίζεται ὡς αὐστηρῶς μελανός. Τὸ διήθημα τοῦ έλαιολάδου διὰ Al(OH)<sub>3</sub> ἔχει ἑλαφρῶς ἀσθενές κιτρινοπράσινον χρῶμα, τὸ ὁποῖον προσβαλλόμενον διὰ τῶν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων φθορίζει μὲ χρῶμα κιτρινώλευκον. Ὁ φθορισμός οὗτος μετατρέπεται εἰς ἑρυθροϊώδη δταν τὸ μήκος κύματος γίνῃ κυανού.

Δι' ὁμοίων συστηματικῶν παρατηρήσεων εἰς τὰ

λοιπὰ έλαια κἀτηρίσθησαν οἱ ἀνωτέρω πίνακες. Αἱ εἰς αὐτοὺς ἀναγραφόμεναι ἰδιότητες δύνανται νὰ περιγραφῶσιν έξαντλητικῶς διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι τὸ μὲν έλαιόλαδον περιέχει τρεῖς διαφόρους χρωστικές, τὰς ὁποίας ὀνομάζομεν Α, Β καὶ C, τὸ δὲ σησαμέλαιον καὶ βαμβακέλαιον ἑτέρας τρεῖς χρωστικές, ἑλάχιστα διαφερούσας, τὰς ὁποίας θὰ συμβολίσωμεν διὰ τῶν γραμμάτων D, E, F καὶ D', E', F'. Εἶναι ἀναγκαῖον νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ παραδοχὴ τῶν χρωστικῶν αὐτῶν ἀποτελεῖ μίαν καθαρῶς ἐργαστηριακὴν ὑπόθεσιν, ἥτις οὐδεμίαν ἀξίωσιν ἐγείρει νὰ ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν πραγματικότητα. Αἱ ὀνομασίαι αὐταὶ δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ συμβολικὴ παράστασις μιᾶς ὁμάδος ἰδιοτήτων, ἀναφερομένων εἰς τὴν προσρόφσιν, τὸν φθορισμὸν καὶ τὴν ἀπορρόφσιν τοῦ φωτός. Φρονοῦμεν ὁμοῦ, ὅτι ἡ φαινομενολογικὴ αὕτη περιγραφή τῶν ἰδιοτήτων ἀνταποκρίνεται πλήρως εἰς τὴν σημερινὴν ἀντίληψιν τῶν πειραματικῶν μας δυνατοτήτων.

Εἰς τὸν πίνακα IV εἶναι ἀναγεγραμμένοι αἱ οὐσαί αὐταὶ μετὰ τῶν φθοριστικῶν Ικανοτήτων των εἰς τὰ διάφορα μήκη κύματος, καθὼς καὶ ἡ προσρόφσιν αὐτῶν εἰς τὰ μέσα Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καὶ καολίνην. Οὐ-

## ΠΙΝΑΞ II

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως προσροφητικόν ενεργοποιηθὲν εἰς 120 βαθμοὺς

Εἶδος ἔλαιου	Κατάστασις παρατηρουμένου ἔλαιου	Μήκη κύματος			
		Λευκὸν φῶς	Ίωδες (3660 Å)	Κυανοῦν (4360 Å)	Κιτρινοπράσινον (5090 Å)
Ἐλαιόλαδον	Ἐλαιον πρὸ τῆς διηθήσεως	Κιτρινοπράσινον	Πράσινος φθορισμὸς	Καστανέρυθρος φθορισμὸς	Ἀνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Κίτρινος καὶ ἐλαφρῶς πράσινος δακτύλιος	Ἀνάκλασις ἰώδους	Δακτύλιος μελανός	Δακτύλιος ὡς ἐλαφρὰ σκιά
	Διήθημα	Ἄχρουν	Λευκοπράσινος φθορισμὸς	Ἀνάκλασις	Ἀνάκλασις
Σησαμέλαιον	Ἐλαιον πρὸ τῆς διηθήσεως	Κίτρινον	Πράσινος φθορισμὸς (κυανοῦς + κίτρινος)	Κιτρινοπράσινος φθορισμὸς	Ἀνάκλασις κίτρινου
	Χρωματόγραμμα	Κιτρινοκαστανόχρους δακτύλιος	Κιτρινοκαστανόχρους φθορισμὸς δακτυλίου	Ίωδης φθορισμὸς δακτυλίου	Δακτύλιος ὡς ἐλαφρὰ σκιά
	Διήθημα	Ἄχρουν	Κυανοῦς φθορισμὸς	Ἀνάκλασις	Ἀνάκλασις
Βαμβακέλαιον	Ἐλαιον πρὸ τῆς διηθήσεως	Ἐρυθροκίτρινον	Πράσινος φθορισμὸς	Κιτρινοπράσινος φθορισμὸς	Ἀνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Πορτοκαλόχρους δακτύλιος	Πορτοκαλόχρους φθορισμὸς τοῦ δακτυλίου	Δακτύλιος φθορίζει με καστανοἰώδες χρῶμα	Δακτύλιος ὡς ἐλαφρὰ σκιά
	Διήθημα	Ἄχρουν	Λευκοκύανος φθορισμὸς	Σχεδὸν ἄχρουν	Ἀνάκλασις

τως ἢ κίτρινη χρωστικὴ Α τοῦ ἐλαιολάδου δὲν φθορίζει, προσβαλλομένη διὰ τοῦ μήκους κύματος 3660 Å. Τοῦτο δὲν σημαίνει ὅτι ἡ τυχόν ὑπάρχουσα χρωστικὴ Α δὲν φθορίζει πραγματικῶς εἰς αὐτὸ τὸ μήκος τοῦ κύματος, ἀλλὰ ὅτι ὑπὸ τὰς συνθήκας τῆς ἐργασίας μας, δηλαδὴ ὅταν ἡ οὐσία αὕτη εὐρίσκεται προσροφημένη ἐπὶ τῶν προσροφητικῶν Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καὶ καολίνης δὲν παρουσιάζει φθορισμὸν τινά· τοῦτο συμβαίνει μάλιστα διότι ἡ ὄλη στήλη τοῦ Tswett ἀνακλῶσα ἰσχυρῶς τὸ ἰώδες συγκαλύπτει τυχόντα ὑπάρχοντα μικρὸν φθορισμὸν. Ἡ κίτρινη χρωστικὴ Α ἀπορροφεῖ τὸ μήκος κύματος 3660 Å, διότι προσβαλλομένη ὑπὸ κυανοῦ φωτὸς ἐμφανίζεται μελανή. Αὕτη οὐτε ἀπορροφεῖ οὔτε φθορίζει εἰς τὸ μήκος κύματος 5000 Å. Καθ' ὅμοιον τρόπον ἀναγινώσκομεν ἐκ τοῦ πίνακος, ὅτι τὸ ἐλαιόλαδον περιέχει μίαν πράσινην χρωστικὴν Β, ἥτις δὲν φθορίζει εἰς τὸ ἰώδες, δεικνύει ὅμως καστανέρυθρον φθορισμὸν εἰς τὸ κυανοῦν φῶς καὶ ἀπορροφεῖ τὸ κίτρινον. Ἡ χρωστικὴ αὕτη δὲν προσροφεῖται ὑπὸ τοῦ Al(OH)<sub>3</sub>, συγκατατίθεται ὅμως ὑπὸ τῶν Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καὶ καολίνης. Τέλος πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι τὸ ἐλαιόλαδον περιέχει μίαν ἄχρουν χρωστικὴν C, τοῦτέστιν ἀπορροφούσαν εἰς τὸ ὑπερ-

ἰώδες, ἥτις δὲν συγκρατεῖται ὑπ' οὐδενὸς τῶν χρησιμοποιηθέντων προσροφητικῶν καὶ δεικνύει χαρακτηριστικὸν πράσινον φθορισμὸν.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἀναγινώσκομεν ἐκ τοῦ πίνακος, ὅτι τὸ σησαμέλαιον περιέχει τρεῖς χρωστικές, μίαν πορτοκαλόχρουν D καὶ δύο ἄλλας E καὶ F, ἀπορροφούσας εἰς τὸ ὑπεριώδες, αἵτινες δὲν ἀνατὰ νὰ χρησιμοποιηθῶσι πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ σησαμελαίου, καθόσον αὗται διακρίνονται εἰς τὸν φθορισμὸν καὶ τὴν ἀπορρόφησιν ἀπὸ τὰς χρωστικές τοῦ ἐλαιολάδου. Οὕτως ἡ πορτοκαλόχρους χρωστικὴ D δεικνύει ἰσχυρὸν φθορισμὸν εἰς τὸ ὑπεριώδες, ὅταν εὐρίσκεται προσροφημένη ἐφ' ἑνὸς τῶν ἀναφερθέντων προσροφητικῶν μέσων. Ἀκριβῶς τοῦτο χρησιμεύει ὡς λίαν χαρακτηριστικῆ ἀντίδρασις τοῦ σησαμελαίου. Ἐπὶ πλεόν τὸ ἄχρουν διήθημα δεικνύει ἰσχυρὸν κυανοῦν φθορισμὸν, ὅστις προέρχεται ἐκ τῆς χρωστικῆς E, ἢ ὅποια δὲν προσροφεῖται ὑπ' οὐδενὸς τῶν προσροφητικῶν. Τέλος τὸ βαμβακέλαιον ἐμφανίζει ἰδιότητα, ἀναφορικῶς μετὰ τὰς χρωστικές, λίαν ὁμοιοζούσας μετὰ τὰς χρωστικές τοῦ σησαμελαίου ἀπὸ τὸ ὅποιον δὲν δύναται μετ' ἀσφαλείας νὰ διακριθῆ. Μόνον ἡ κίτρι-

ΠΙΝΑΞ III

Καολίνη, ὡς προσροφητικὸν θερμανθὲν μέχρι 120 βαθμῶν.

Εἶδος ἐλαίου	Κατάστασις παρατηρουμένου ἐλαίου	Μήκη κύματος			
		Λευκὸν φῶς	*Ψῶδες (3660 Å)	Κυανοῦν (4360 Å)	Κιτρινοπράσινον (5090 Å)
Ἐλαιόλαδον	*Ἐλαίον πρὸ τῆς διηθήσεως	Κιτρινοπράσινον	Πράσινος φθορισμὸς	Καστανέρυθρος φθορισμὸς	*Ἀνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Πράσινος δακτύλιος	Τελεῖα ἀνάκλασις ἰώδους	Δακτύλιος μελανός	Δακτύλιος ὡς ἐλαφρὰ σκιά
	Διήθημα	*Ἀχρουν	Πράσινος φθορισμὸς	*Ἀνάκλασις	*Ἀνάκλασις
Σησαμέλαιον	*Ἐλαίον πρὸ τῆς διηθήσεως	Κίτρινον	Πράσινος φθορισμὸς	Κιτρινοπράσινος φθορισμὸς	*Ἀνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Φαῖα στήλη	*Ἀνάκλασις	*Ἀνάκλασις	*Ἀνάκλασις
	Διήθημα	*Ἀχρουν	Κυανοῦς φθορισμὸς	*Ἀνάκλασις	*Ἀνάκλασις
Βαμβακέλαιον	*Ἐλαίον πρὸ τῆς διηθήσεως	*Ἐρυθροκίτρινον	Πράσινος φθορισμὸς	Κιτρινοπράσινος φθορισμὸς	*Ἀνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Φαῖα στήλη	*Ἀνάκλασις	*Ἀνάκλασις	*Ἀνάκλασις
	Διήθημα	Κίτρινον	Πράσινος φθορισμὸς (κυανοῦς+κίτρινος)	Κίτρινος φθορισμὸς	*Ἐρυθροκίτρινον

νοπορτοκαλόχρους χρωστικὴ D τοῦ βαμβακελαίου φαίνεται ὅτι δὲν προσροφεῖται ὑπὸ τῆς καολίνης ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν χρωστικὴν D τοῦ σησαμελαίου.

Ἡ πρακτικὴ σημασία τῶν ἐξακριβώσεων αὐτῶν ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι ἡ διακριτικὴ συμπεριφορὰ τῶν χρωστικῶν τοῦ σησαμελαίου καὶ βαμβακελαίου παραμένει καὶ εἰς μειγμάτα αὐτῶν μετὰ ἐλαιολάδου. Οὕτως εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνιχνεύσῃ τις ἐντός ἐλαιολάδου τὴν παρουσίαν σπορελαίων μέχρι μιᾶς συγκεντρώσεως τοῦλάχιστον 10% εἰς σπορέλαια. Ἐξηκριβώσαμεν, ὅτι αἱ ἀναφερθεῖσαι ἀντιδράσεις ἐκ προσροφήσεως καὶ φθορισμοῦ παραμένουσιν ἀναλλοίωτοι καὶ εἰς τὰ ἐξηυγενισμένα καὶ καθαρισμένα ἔλαια, οὕτως ὥστε καὶ ἂν παραδεχθῇ τις ὅτι ἡ νοθεία ἐγένετο μετὰ ραφιναρισμένα ἔλαια, νὰ εἶναι αὕτη ἀνιχνεύσιμος διὰ τῆς περιγραφείσης μεθόδου. Ἡ μόνη τροποποίησις τὴν ὁποίαν πρέπει νὰ ἐπιφέρει τις εἰς τὴν περίπτωσιν ραφιναρισμένου ἐλαίου εἶναι ὅτι ἡ ποσότης τοῦ διὰ τῆς στήλης διερχομένου ἐλαίου πρέπει νὰ εἶναι μεγαλυτέρα, ἀντισταθμιζομένης οὕτω τῆς διὰ τοῦ κατεργασμοῦ τοῦ ἐλαίου ἐπερχομένης σημαντικῆς μειώσεως τῶν χρωστικῶν. Ἀλλὰ καὶ τὸ τελείως ἀποχρωματισθὲν σπορέλαιον τὸ ὁποῖον θὰ ἠδύνατο

τυχὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς μέσον νοθείας εἶναι ἀνιχνεύσιμον, λόγω τοῦ κυανοῦ φθορισμοῦ τοῦ τελείως ἀχρόου διηθήματος εἰς τὸ ὑπεριώδες φῶς. Ἡ νοθεία ἄλλωστε μετὰ ραφιναρισμένα σπορέλαια θὰ ἦτο ἀσύμφορος.

Τὰ χρησιμοποιηθέντα ἐλαιολάδα προήρχοντο ἐκ διαφόρων μερῶν τῆς Ἑλλάδος (Αἴγιον, Σπάρτη, Κέρκυρα) καὶ παρουσίαν ἔλα ἀνεξαιρέτως τὰς αὐτὰς ἰδιότητας. Ἰδιαιτέρως προσοχὴ ἐδόθη εἰς τὸ ἔλαιον τῆς Κερκύρας, διὰ τὸ ὁποῖον ὑπῆρχεν ἡ γνώμη ὅτι παρουσιάζει διαφορετικὸν τῶν ἄλλων ἐλαιολάδων φθορισμὸν. Διεπιστώθη ὁμως ὅτι καὶ τοῦτο δὲν διαφέρει ἀπὸ τῆς τῶν ἄλλων. Μία σύγκρισις αὐτοῦ μετὰ σησαμελαίου εἶναι τελείως ἀδύνατος πρῶτίστως ὅταν ἡ σύγκρισις γίνῃ μετὰ δείγματα σπορελαίων ὡς καὶ μειγμάτων ἐλαιολάδου καὶ σπορελαίου. Τὸ διὰ  $Al_2O_3$  ληφθὲν διήθημα παρουσιάζει εἰς τὸ ὑπεριώδες ἀσθενῶς πράσινον φθορισμὸν καὶ οὐχὶ κυανοῦν ὡς ἐνομίζετο.

\*Ἐτερος συντελεστής, ὅστις θὰ ἠδύνατο νὰ ἐπιρεάσῃ τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα εἶναι καὶ ἡ δεξύτης τοῦ ἐλαίου. Τοῦτο ἠλέγξαμεν κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον: Εἰς ἕν ἐκ τῶν ἀνωτέρω χρησιμοποιηθέντων ἐλαίων προσ-

ΠΙΝΑΞ IV

Είδος έλαιου	Χρωστικοί	Φθορισμός και άπορρόφησης			Προσρόφησης		
		Ίωδες (3650 Å)	Κυανού (4350 Å)	Κιτρινοπράσινον (5090 Å)	Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Καολίνη
Έλαιόλαδον	A κιτρίνη	Δέν φθορίζει	*Άπορροφεί	Δέν άπορροφεί. Δέν φθορίζει	+	+	+
	B πρασίνη	Δέν φθορίζει	Φθορίζει με χρώμα καστανέρυθρον	*Άπορροφεί	-	+	+
	C άχρους	Φθορίζει με χρώμα πράσινον	Δέν φθορίζει	Δέν φθορίζει	-	-	-
Σησαμέλαιον	D πορτοκαλόχρους	Πορτοκαλόχρους φθορισμός	*Άπορροφεί μερικώς και μεταβάλλει χρώμα εις καστανόχρουν	*Άπορροφεί	+	+	+
	E άχρους	Φθορίζει με κυανού χρώμα	-	Δέν φθορίζει	-	-	-
	F άχρους	-	Κίτρινον	-	-	+	+
Βαμβακέλαιον	D' κιτρινοπορτοκαλόχρους	Πορτοκαλόχρους φθορισμός	*Εμφανίζεται καστανοιώδης	*Άπορροφεί	+	+	-
	E' άχρους	Κυανούς φθορισμός	-	Δέν φθορίζει	-	-	-
	F' άχρους	-	Κίτρινος φθορισμός	-	-	+	+

εθέσαμεν έλαιόν βξύ πρὸς αύξησιν τῆς οξύτητός του καὶ υπεβάλομεν αὐτὸ εἰς τὴν ἀνάλυσιν ἐκ προσροφήσεως καὶ φθορισμοῦ. Τὰ ἀποτελέσματα δὴμος δὲν ἔδειξαν μεταβολὴν τινα ἔναντι τῶν προηγουμένων.

Εὐρισκόμεθα μακρὰν ἀπὸ τοῦ νὰ πιστεύσωμεν, ὅτι διὰ τῆς σπουδῆς αὐτῆς, τὸ πρόβλημα ἀνιχνεύσεως σπορελαίων εἰς ἐλαιόλαδὸν ἐλύθη τελειωτικῶς, δηλ. ὅτι ἀνευρέθη μέθοδος, ἥτις δὲν ἐπιδέχεται καλύτερουσιν καὶ τροποποιήσιν. Πολὺ μᾶλλον νομίζομεν, ὅτι διὰ τῆς ἐργασίας αὐτῆς ἐδώσαμεν μίαν ὄψιν εἰς τὸ πρόβλημα τοῦτο, ἵνα λυθῇ διὰ μεθόδων οὐχὶ πλέον καθαρῶς ἀναλυτικῶν, ἀλλὰ φυσικοχημικῶν, αἵτινες διακρίνονται διὰ τὴν μεγαλύτεραν αὐτῶν λεπτότητα. Φρονοῦμεν ὅτι τὰ προβλήματα τὰ ὁποῖα τίθενται τῶρα εἶναι μεγαλύτερα καὶ περισσότερα ἢ πρὸ τῆς ἐργασίας αὐτῆς, διότι ὑπολείπεται νὰ ἐξετασθῇ ἡ ἐπίδρασις πλείστων ὁσων παραγάντων ἐπὶ τῆς μορφῆς τοῦ χρωματογράμματος,

ὅπως π. χ. τῶν διαφόρων μέσων ἐκλούσεως, ἐκ τῶν ὁποίων μέχρι τοῦδε οὐδὲν ἐχρησιμοποίησαμεν. Ἐπίσης πρέπει νὰ ἐξετασθῇ ἡ μεταβολὴ τῆς προσροφητικῆς ἱκανότητος τοῦ ὕλικου ἀπὸ παρασκευὴν αὐτοῦ.

\*Ἐπιθυμοῦμεν νὰ εὐχαριστήσωμεν τὴν Ἐταιρείαν «Ἐλατς» καὶ τοὺς κ. κ. Ζάννον καὶ Κώνσταν διὰ τὴν προθυμίαν μεθ' ἧς ἔθεσαν εἰς τὴν διάθεσίν μας δειγμάτων διαφόρων ἐλαίων.

## ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Untersuchung wird gezeicht, dass es durch Kombination der Adsorptions- und Fluoreszenzmethode an pflanzlichen Ölen möglich ist Farbreaktion zu erhalten, welche Fälschungen von Olivenöl durch Sesam- oder Baumwollöl bis zu 10% zu erkennen gestattet.

(Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Athener Universität).

\*Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

## ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

\*Ἐπὶ τῆς ἀνωτέρω ἀνακοινώσεως ἐγένετο ἡ ἀκόλουθος συζήτησις :

A. Κώνστας. Ἐρωτᾷ ἂν ὁ κ. Καργακούνης ἐδοκίμασεν ὡς προσροφητικὸν ὕλικόν τὰ συνήθη ἀποχρωστικά χρώματα τῶν

ἐλαίων, τὰ κατέχοντα μεγάλην προσροφητικὴν ἱκανότητα, ἢ μείγματα τούτων μετ' ἄλλων.

Γ. Καργακούνης. Ὡς δεικνύουσιν οἱ ἀνακοινωθέντες πίνακες, ἡ χρησιμοποίησις τοῦ πρόσροφητικοῦ μέσου ὑπὸ μορφῆν πύ-

στήλης του Tswett είναι λίαν δραστική και δύναται νά ἐπιφέρῃ καί τέλειον ἀποχρωματισμόν τοῦ ἐλαίου (βλ. ἄχρουν διήθημα). Ἐκ τῶν λόγων τούτων ἡ χρησιμοποίησις τῶν λίαν ἐνεργῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν δὲν ἐνδείκνυται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν, ἐνθα ἀπαιτεῖται μέση τις προσοφητικὴ ἰκανότης, διὰ τῆς ὁποίας ἐκδηλοῦνται αἱ λεπταὶ ἀτομικαὶ διαφοραὶ προσοφῆσεως τῶν διαφόρων ἐλαίων.

**Ν. Καρνῆς.** Παρακαλεῖ τὸν κ. Καραγκούνην διὰ τὴν ἐξῆς διευκρίνισιν : Ἐάν τὰ σπορέλαια, ἅτινα ἐχρησιμοποίησε διὰ τὰ πειράματά του, ἦσαν βιομηχανικῶς ἐξηυγενισμένα, ἐάν δηλαδὴ ἦσαν ἐξουδετερωμένα, ἀποχρωματισμένα καὶ ἀποσμημένα. Ἐπί-

σης ἐάν ἐχῆ ἐπεκτείνῃ τὰς ἐρεῦνας του καὶ ἐπὶ πλήθους ἄλλων σπορελαίων, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιεῖ σήμερον ἢ ἑλληνικῆ σπορελαιοβιομηχανία.

**Γ. Καραγκούνης.** Αἱ περιγραφεῖσαι διακριτικαὶ ἀντιδράσεις δίδονται ὑπὸ σπορελαίων ἐξηυγενισμένων καὶ μὴ, διότι διὰ τοῦ ἐξηυγενισμοῦ οὐδέποτε ἀπομακρύνονται ποσοτικῶς αἱ χρωστικαὶ αὐτῶν. Ἡ ὀξύτης τῶν ἐλαίων δὲν ἐπηρεάζει τὰ ἀποτελέσματα, ὡς ἐδείξαμεν διὰ προσθήκης ἐλαϊκοῦ ὀξέος. Ἐξητάσαμεν μέχρι σήμερον μόνον σησαμέλαια καὶ βαμβακέλαια, διότι αὐτὰ χρησιμοποιοῦνται κυρίως πρὸς νοθείαν τῶν ἐλαιολάδων.