

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικοῦσα Ἐπιτροπή:

Κ. Ἀσκητόπουλος, Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάβας, Γ. Σάλος, Α. Χατζημηνάς, Γ. Τσιρώνης, Γ. Δρίκος

## Τὸ πυρηνέλαιον Σύστασις - ἀλλοιώσεις - διατήρησις \*

ὑπὸ ΛΥΣΙΜΑΧΟΥ Ν. ΝΙΝΝΗ, Δρ. Φυσ. Ἐπιστημῶν, χημικοῦ  
(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Χημείας Τροφίμων Παν/μίου Ἀθηνῶν)

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ἡ ἐλαία, καρπὸς τοῦ ἐλαιοδένδρου (*Olea Euro-paea*), εἶναι ἀπὸ τοὺς πλέον ἐνδιαφέροντας ἀπὸ οἰκο-νομικῆς ἀπόψεως καρποὺς τῶν χωρῶν τῆς Μεσογείου.

Αἱ ἐλαίαι χρησιμοποιοῦνται ὡς ἔχουν πρὸς βρώσιν μετὰ προηγουμένην εἰδικὴν ἐπεξεργασίαν. Τὸ ἐξ αὐτῶν δι' ἀπλῆς πίεσεως λαμβανόμενον ἔλαιον εἶναι τὸ πολυτιμότερον τῶν ἄλλων ἐδωδιμῶν ἐλαίων. Τὸ μετὰ τὴν πολτοποίησιν, συμπίεσιν καὶ παραλαβὴν τοῦ ἐλαιολάδου παραμένον ὑπόλειμμα, πλούσιον ἀκόμη εἰς ἔλαιον (ἐλαιοπυρῆνες), χρησιμεύει εἴτε κυρίως πρὸς ἐξαγωγήν δι' ἐκχυλίσεως κατωτέρας ποιότητος ἐλαίου, τοῦ πυρηνελαίου, εἴτε πρὸς διατροφήν ζώων.

Τὸ πυρηνέλαιον χρησιμεύει ὡς πρώτη ὕλη τῆς σαπωνοποιίας, ἐλάχιστον δὲ μέρος αὐτοῦ μετατρέπεται εἰς ἐδωδιμον δι' εἰδικῶν μεθόδων ἐξευγενισμοῦ, ὡς εἶναι ἡ ἀνασύνθεσις τῶν γλυκεριδίων τῆ προσθήκη γλυκερίνης ἢ ἡ ἀπόσταξις ἐν κενῷ τῶν ἐλευθέρων ὀξέων.

Περὶ τῆς συστάσεως τοῦ πυρηνελαίου καὶ τῶν μεταβολῶν τὰς ὁποίας τοῦτο ὑφίσταται κατὰ τὴν παραμονὴν ὀλίγα καὶ οὐχὶ ἐπαρκῆ στοιχεῖα ἀναφέρονται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν.

Θέμα τῆς παρουσῆς μελέτης εἶναι ἀφ' ἐνὸς μὲν ἡ ἔρευνα τῆς χημικῆς συστάσεως τοῦ πυρηνελαίου, ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ παραγόμενον ἐκ τῶν ἰδίων ἐλαίων ἐλαιολάδον, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ διερεύνησις τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν παραγόντων οἵτινες ὑποβοηθοῦν καὶ ἐπιτείνουν τὴν ἀλλοίωσιν αὐτοῦ, ἐπὶ τῷ σκοπῷ τῆς ἀνευρέσεως τῶν μέσων καὶ τρόπων δι' ὧν θὰ ἡδύνατο νὰ ἀνασταλῇ αὕτη.

Πρὸς καλυτέραν κατανόησιν τῶν κατωτέρω ἐκτεθησομένων ἐρευνῶν εἶναι ἀναγκαῖον νὰ ἐκτεθοῦν δι' ὀλίγων αἱ γενικαὶ περὶ τῶν ἐλαίων καὶ πυρηνελαίων ἐπικρατοῦσαι ἀντιλήψεις.

### ΕΛΑΙΑΙ

Ὁ καρπὸς τῆς ἐλαίας εὐθὺς μετὰ τὴν γονιμοποίησιν ἔχει χρῶμα βαθὺ πράσινον. Τὸ σάρκωμα (περικάρπιον) μένει ἐπὶ μακρὸν χρόνον λεπτὸν καὶ ἀρχίζει νὰ ἐπαυξάνηται ὅταν ὁ πυρῆν λάβῃ τὴν τελικὴν αὐτοῦ ἀνάπτυξιν. Γίνεται δὲ τοῦτο ἐν Ἑλλάδι κατὰ τὸν μῆνα Αὐγούστου περίπου.

Ἡ ἐλαία, ἥτις, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, ἔχει χρῶμα βαθὺ πράσινον, καθίσταται ἐφ' ὅσον ὠριμάζει ἐρυθρῶπῃ, κατόπιν ἐρυθροῖώδης καὶ τέλος, διερχομένη διὰ τοῦ ἰώδους, γίνεται μελανή. Ἡ ὠρίμασις θεωρεῖται ὡς πλήρης, ὅταν ὁ καρπὸς λάβῃ τὸ διὰ τὸ εἶδος του τελικὸν χρῶμα, ὅπερ δὲν εἶναι πάντοτε τὸ μέλαν.

Τὸ ἔλαιον ἀρχίζει νὰ σχηματίζεται μετὰ τὴν σκλή-

\* Διατριβὴ ἐπὶ ὀφθαλμολογίᾳ, ὑποβληθεῖσα εἰς τὴν Φυσικομαθηματικὴν Σχολὴν τοῦ Ἐθνικοῦ καὶ Καποδιστριακοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

ρυνοῖν τοῦ πυρῆνος ἥτις ἐπιτελεῖται κατὰ τὸ μάλλον ἢ ἥττον ταχέως, ἀναλόγως τῶν κλιματολογικῶν συνθηκῶν.

Ἡ ποσότης τοῦ ἐλαίου ἐξακολουθεῖ νὰ αὐξάνηται μέχρι τῆς πλήρους ὠριμάσεως τοῦ καρποῦ, καθίσταται δὲ μεγαλύτερα ἐφ' ὅσον αἱ κλιματολογικαὶ συνθηκαὶ εὐνοοῦν τὴν κανονικὴν πορείαν τῶν φυτικῶν λειτουργιῶν.

Ἐχει παρατηρηθῆ, ὅτι ἡ αὐξησις τοῦ ἐλαίου εἰς τὸ σάρκωμα ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν ἐλάττωσιν ἥτις ἐπέρχεται κατὰ τὸν αὐτὸν χρόνον εἰς τὴν ποσότητα τοῦ περιεχομένου εἰς τὸ ἴδιον σάρκωμα μαννίτου (\*).

Ὁ μαννίτης, ἀφθονώτατος εἰς τὸν νεορὸν καρπὸν, ἀρχίζει νὰ ἐλαττοῦται ἐφ' ὅσον ἀρχίζει ἀναφαινόμενον τὸ ἔλαιον καὶ ἐξαφανίζεται ὅταν τὸ ἔλαιον λάβῃ τὴν τελικὴν αὐτοῦ αὐξησιν. Εἶναι βέβαιον, ὅτι ὁ μαννίτης εἶναι μορφή μεταβατικῆ, διὰ τῆς ὁποίας αἱ ἐφεδρικαὶ ὕλαι, δύνανται νὰ κύκλοφορῆσουν εἰς τὰ διάφορα ὄργανα τοῦ δένδρου διὰ νὰ μεταφερθοῦν πρὸς συγκέντρωσιν εἰς τὰ σχετικὰ ὄργανα ὑπὸ ὠριμένην μορφήν, ἀλλὰ δὲν ἔχει ἀποδειχθῆ ὅτι οὗτος εἶναι καὶ ἡ κυρία ὕλη, ἥτις μετατρέπεται εἰς ἔλαιον.

Κυτολογικῶς κατὰ τὸν καθηγητὴν κ. Ἰ. Πολίτην (2) τὸ ἔλαιον παράγεται ἐντὸς ἐκάστου κυττάρου ὑπὸ τῶν πλαστῶν, ἀπαντωμένων παρὰ τὸν πυρῆνα τῶν κυττάρων ὅταν ὁ καρπὸς ἔχει ἀκόμη μῆκος μόνις 5 mm. Οἱ πλάσται ἀπαντῶνται παρὰ τὸν πυρῆνα εἶναι δὲ αἰσθητῶς μεγαλύτεροι ὅσον προχωροῦμεν πρὸς τὰ ἔξωτερικὰ στρώματα τοῦ καρποῦ. Ἀποδίδει δὲ τὸν σχηματισμὸν αὐτῶν εἰς τὴν δρᾶσιν τοῦ γεννητοῦ τοῦ προσδιορίζοντος τὸν χαρακτήρα τοῦ ἐλαίου μετὰ τὴν ἔξοδον αὐτοῦ ἐκ τοῦ πυρῆνος εἰς τὸ κυτόπλασμα.

Ἡ ἐλαιώδης ὕλη περιέχεται εἰς τὸ σάρκωμα καὶ εἰς τὸ σπέρμα τοῦ πυρῆνος, εἰς πολὺ μικρὰν ποσότητα δὲ, εἰς τὸ ξυλώδες μέρος τοῦ πυρῆνος ὀφειλόμενον κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς διαπότισιν.

Τὸ ἔλαιον τοῦ ξυλώδους τμήματος καὶ τοῦ σπέρματος τοῦ πυρῆνος εὐκόλως ἀλλοιοῦται, καὶ διὰ τοῦτο, κατὰ τὴν ἐξαγωγήν τοῦ ἐλαίου ἐκ τῶν ἐλαίων, πρέπει νὰ ἀποφεύγηται ἡ θραύσις τῶν πυρῆνων, ὥστε νὰ λαμβάνηται κατὰ τὴν ἐφαρμοζομένην πίεσιν μόνον τὸ ἔλαιον τοῦ σαρκώματος.

Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ πρέπει νὰ τονισθῆ, ὅτι διὰ ψυχρᾶς πίεσεως, ἀνευ θραύσεως τοῦ πυρῆνος, ἐλάχιστον ποσὸν ἐλαιολάδου παράγεται σήμερον. Τὸ τοιοῦτον ἐλαιολάδον θεωρεῖται ἐξαιρετικῆς ποιότητος, παράγεται δὲ εἰς μικρὰς ποσότητας εἰς Ἰταλίαν καὶ Ἰσπανίαν ὑπὸ τὸ ὄνομα παρθένον ἔλαιον.

Παρ' ἡμῖν αἱ ἐλαίαι πρὸ τῆς συμπίεσεως ἀλέθονται, συνήθως δι' εἰδικῶν μύλων, θραυομένων καὶ τῶν πυρῆνων, καὶ ἀκολούθως συμπίεζονται τὸ ὅλον δι' εἰδικῶν πιεστηρίων. Ὁ τρόπος οὗτος τῆς κατεργασίας ἀποκλείει τὸν χωρισμὸν τοῦ ἐλαίου τοῦ σαρκώματος

από το έλαιον του άμυγδάλου του σπέρματος και του ξυλώδους μέρους του πυρήνος. Ούτω τὸ παρ' ἡμῖν χαρακτηριζόμενον ὡς ελαιόλαδον εἶναι τὸ διὰ πίεσεως τοῦ συνόλου τῆς ελαίας παραγόμενον έλαιον, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ πυρηνέλαιον, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ἀκολουθῶς ἐκ τοῦ ὑπολείμματος τῆς πίεσεως δι' ἐκχυλίσεως.

Τὸ κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον παραλαβανόμενον ελαιόλαδον διακρίνεται εἰς έλαιον ψυχρῆς πίεσεως καὶ θερμῆς τοιαύτης. Τὸ τελευταῖον τοῦτο ἀποτελεῖ κατωτέρας ποιότητος προϊόν.

Ἐάν αἱ ελαίαι συνθλιβῶν εὐθὺς μετὰ τὴν σύλλογην, παρέχουν έλαιον χαμηλοῦ βαθμοῦ ὀξύτητας, συνήθως 2—5 βαθμῶν.

Ἡ ὀξύτης αὐξάνεται εἰς τὴν περίπτωσιν, καθ' ἣν αἱ ελαίαι ἔχουν προσβληθῆ ὑπὸ ἄσθeneιών, ὡς λχ. δάκου κ.λ.π. Ἐπίσης αὐξάνεται ὅταν αἱ ελαίαι, μετὰ τὴν σύλλογην, παραμείνουν ἐπ' ἄrκετὸν χρονικὸν διάστημα καὶ ὑποστοῦν εὐρωτίασιν ἢ ἄλλας ἀλλοιώσεις. Δέον νὰ σημειωθῆ, ὅτι ἐν Ἑλλάδι αἱ ελαίαι, ὡς ἐκ τοῦ τρόπου τῆς σύλλογης των (διὰ ραβδισμού), εἶναι κατὰ τὸ πλεῖστον τραυματισμένοι καὶ ὡς ἐκ τούτου ὑπόκεινται εὐκόλως εἰς ταχεῖαν ἀλλοίωσιν.

Αἱ ελαίαι, ἵνα χρησιμεύσουν ὡς ἔχουν ὡς τροφή, εἶναι ἀνάγκη νὰ ὑποστοῦν ἐπεξεργασίας τινὰς διὰ νὰ ἀποβάλλουν τὴν πικρὰν καὶ δριμεῖαν αὐτῶν γεῦσιν, ἂν καὶ ὑπάρχουν ελαίαι αἷτινες καὶ ἄνευ οὐδεμιᾶς προπαρασκευῆς εἶναι δυνατὸν νὰ καταναλωθῶν. Τοιαῦται εἶναι αἱ πίπτουσαι ἐκ τῶν δένδρων μετὰ τὴν τελείαν ὀρίμασίν των καὶ ξηραίνόμεναι εἰς τὸν ἥλιον. Καλοῦνται δὲ παρ' ἡμῖν θροῦμπες.

Ἡ σημασία καὶ ἡ ἕρσις τῶν τοιούτων ελαίων εἶναι περιωρισμένη καὶ ἀποκλειστικῶς τοπική.

Αἱ πράσιναί ελαίαι, ἵνα καταστοῦν ἐδώδιμοι, πρέπει κατὰ πρῶτον νὰ ἐκπικρισθῶν. Ἡ ἐκπίκρισις γίνεται τιθεμένων τῶν ελαίων εἰς ὕδωρ ἀλλασσόμενον ἀνὰ 12ωρον. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ ἐκπίκρισις διαρκεῖ μακρότερον χρόνον, δύναται ὅμως νὰ γίνῃ καὶ ταχύτερον, τιθεμένων τούτων ἐντὸς διαλύματος καυστικού νατρίου 1—2%. Ὁ τρόπος ὅμως οὗτος τῆς διὰ καυστικού νατρίου ἐκπίκρισεως ἀπαγορεύεται ὑπὸ τῆς Ἑλληνικῆς νομοθεσίας. Μετὰ τὴν ἐκπίκρισιν αἱ ελαίαι τίθενται ἐντὸς ἄλμης καὶ μετὰ ταῦτα φέρονται εἰς δξος ἢ έλαιον, ἀναλόγως τοῦ παρασκευαζομένου εἴδους. Ἐνίοτε, ἵνα ἡ ἐκπίκρισις γίνῃ ταχύτερα, αἱ ελαίαι χαράσσονται διὰ μαχαιριδίου (χαρκαταί) ἢ θραύονται διὰ ξυλίνου κοπάνου (τσακισταί).

Αἱ ὄριμοι μελαναί ελαίαι ἀμέσως μετὰ τὴν σύλλογην ἢ ρίπτονται εἰς ἄλμην (ἀλμάδες) ἢ ἐπιπάσσονται δι' ἄλατος ἐντὸς κοφινίου καὶ ἀκολουθῶς φέρονται εἰς δοχεῖον μετὰ έλαιον (μαῦραί ελαίαι).

Ἰδιᾶζων εἶναι ὁ τρόπος παρασκευῆς τῶν ελαίων τῶν Καλαμῶν. Κατ' αὐτὸν αἱ ὑποστάσαι διαλογῆν, μὴ τελείως ὄριμοι ελαίαι, χαράσσονται διὰ μαχαιριδίου, ἐκπικρίζονται διὰ καθαροῦ ὕδατος καὶ φέρονται εἰς ἄλμην. Ὅταν ἀλατισθῶν καλῶς, τοποθετοῦνται εἰς δξος ἐπὶ δύο τὸ πολὺ ἡμέρας, ἐξάγονται ἐκ τοῦ δξους, στραγγίζονται καὶ φέρονται εἰς λευκοσιδηρὰ δοχεῖα περιέχοντα καθαρὸν διυλισμένον έλαιον, ὅπου καὶ κλείονται ἐρμητικῶς.

#### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

**Μακροσκοπική ὄψη** (3). Ὁ καρπὸς τῆς ελαίας εἶναι δρύπη, τῆς ὁποίας ὁ σκληρὸς ἐπιμήκης πυρὴν συνίσταται ἐξ ἔνδοκαρπιου καὶ ἐνὸς μόνου σπέρματος, τῆς μιᾶς μόνου ἐκ τῶν δύο σπερματικῶν βλαστῶν τῆς ὠοθήκης πληρουμένης. Τὸ σπέρμα εἶναι ἀνάτροπον, κρεμάμενον εἰς τὴν κοιλότητα τοῦ καρποῦ. Παρουσιάζει λεπτὸν σπερμόδεσμα καὶ φέρει ἐπιμήκης ἔμβρυον βυθισμένον ἐντὸς τοῦ ἐνδοσπερμίου με ριζίδιον διευθυνόμενον πρὸς τὰ ἄνω. Αἱ κοτυληδόνες εἶναι στεναί.

**Μικροσκοπική ὄψη.**

**Περικάρπιον.** Ἡ κάθετος τομὴ τοῦ σαρκώματος (ἐξωτερικὸν περικάρπιον) ὀρίμου ελαίας δεικνύει τρεῖς

ιστούς: α) Ἐπικάρπιον, ἀποτελούμενον ἀπὸ παχέα κύτταρα διαμέτρου 25 μ., β) ὑποδερμικὸς ἴστος, ἀποτελούμενος ἀπὸ πολλὰ στρώματα πεπλατωσμένων κυττάρων με σχετικῶς παχέα τοιχώματα καὶ γ) μεσοκάρπιον, ἀποτελούμενον ἀπὸ παρέγγυμα. Τὰ κύτταρα εἶναι λεπτότοιχα, ἰσοδιαμετρικά εἰς τὸ ἐξωτερικόν, ἐπιμήκη εἰς τὸ ἐσωτερικόν, περιέχοντα καὶ τινα λιθώδη ἢ σκληρωτικά κύτταρα. Τὸ έλαιον ἀπαντᾷ εἰς τὸ ἐξωτερικὸν περικάρπιον ἢ σάρκωμα, ἴδιως εἰς τὰ μεγάλα κύτταρα, ὑπὸ μορφήν μεγάλων καὶ μικρῶν σταγόνων. Τὰ λιθώδη κύτταρα ἐμφανίζονται μεμονωμένα ἢ εἰς μικρὰς ομάδας καὶ εἰς μεγάλην ποικιλίαν σχημάτων.

**Ἐνδοκάρπιον.** Ἀποελεῖται ἀπὸ γρία στρώματα. Τὸ πρῶτον συνίσταται ἀπὸ ἐξωτερικά λιθώδη κύτταρα, τὰ ὁποῖα εἶναι μεγάλα, ἰσοδιαμετρικά ἢ ἔγκαρσιως ἐπιμήκη. Τὸ δεύτερον ἀπὸ ἐσωτερικά λιθώδη κύτταρα, ἅτινα εἶναι μικρὰ καὶ ἔγκαρσιως ἐπιμήκη. Τὸ τρίτον ἀπὸ παρέγγυμα, κύτταρα περισσότερον ἢ ὀλιγότερον πιεσιμένα. Τὰ λιθώδη κύτταρα εἶναι κατὰ κύριον λόγον ἄχροα, ὡς ἄχρου εἶναι καὶ τὸ περιεχόμενον αὐτῶν, ἐάν ὑπάρχη.

**Σπερμόδεσμα.** Κάθετος τομὴ αὐτοῦ δεικνύει α) ἐξωτερικὴν ἐπίδερμίδα ἀποτελουμένην ἀπὸ μεγάλα κύτταρα, ἐπιμήκη κατὰ μήκος τῆς ἐφαπτομένης, β) παρέγγυμα ἀποτελούμενον ἀπὸ πολυγωνικά κύτταρα ἔως κυκλικά περιέχοντα μικροὺς κρυστάλλους, καὶ γ) ἐσωτερικὸν ἐπίδερμα τὸ ὁποῖον εἶναι κατὰ τὸ μέλλον ἢ ἦττον πιεσιμένον ὡς καὶ τὸ γειτονικὸν πρὸς αὐτὸ παρέγγυμα.

Ἡ ἐξωτερικὴ ἐπίδερμις, παρατηρούμενη ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὸ μέγεθος τῶν κυττάρων καὶ τὰ διογκωμένα ἢ ἐνίοτε πορώδη τοιχώματα.

**Ἐνδόσπερμα.** Τὸ ἐνδόσπερμα, παρατηρούμενον εἰς κάθετον τομήν, ἐμφανίζει τρεῖς τοῦλάχιστον διακεκριμένους ἰστούς: α) ἐξωτερικὸν ἐπίδερμα ἀποτελούμενον ἐκ πορωδῶν κυττάρων μετὰ παχέων ἐξωτερικῶν τοιχωμάτων, β) παρέγγυμα, ἀποτελούμενον ἀπὸ μεγάλα κύτταρα με εὐθέα τοιχώματα μέσου πάχους καὶ γ) λεπτότοιχον πιεσιμένον παρέγγυμα.

Τὸ παρέγγυμα ἐκτὸς τῶν σταγόνων ελαίου περιέχει κόκκους ἄλευρόνης (20 μ).

Αἱ κοτυληδόνες ἀποτελοῦνται ἀπὸ μικρὰ κύτταρα περιέχοντα έλαιον καὶ μικροὺς κόκκους ἄλευρόνης (10μ).

#### ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΕΛΑΙΩΝ

Ἡ χημικὴ σύστασις τῶν ελαίων, κατὰ τὸν Colby (4) ὅστις ἐπὶ ἐννέα συνεχῆ ἔτη, μέχρι τοῦ 1899, ἐμελέτησεν ὀρισμένας ποικιλίας ὀρίμων νωπῶν ελαίων τῆς Καλιφορνίας, δίδεται εἰς τὸν κάτωθι πίνακα.

Ποικιλία	Ἀριθμὸς δειγμάτων	Ἀριθμὸς ἑλαίων ἀνὰ 100 γρ.	Πυρὴν οἶο	Ἐλατον εἰς δλόκληρον καρπὸν οἶο	Ἐλατον σσρκώματος οἶο	Ἐλατον πυρήνος οἶο
Mission	112	50,7	17,2	17,56	22,51	0,61
Nevadillo Blanco	57	71,4	17,3	19,21	22,92	0,99
Manzanillo	38	48,4	14,7	16,94	19,73	0,55
Redding Picholine	42	180,8	23,0	16,18	20,83	1,52
Uvaria	29	93,1	25,5	13,71	18,51	1,07
Rubra	35	89,0	17,9	18,58	22,01	0,75
Oblonga	32	81,4	18,7	13,34	15,68	0,85
Columbella	25	52,0	16,6	15,59	19,54	0,60
Pendulina	22	71,0	13,7	18,63	21,36	0,96

Ἐπίσης ἡ χημικὴ σύστασις νωπῶν ἑλληνικῶν ποικιλιῶν, κατὰ μελέτην τῶν καθηγητῶν κ. κ. Γ. Ματθαίου καὶ Σ. Γαλανοῦ (4), εἶναι ἡ ἀκόλουθος:

Βάρος καρπού	0,3123—6,8028 γρ.
» σαρκώματος	0,2087—5,8913 γρ.
» πυρήνος	0,0987—0,9323 γρ.

Περιεκτικότης εις έλαιον του σαρκώματος 6,31%—31,73%. Βαθμοί όξύτητος έλαιου 2,0—11,25.

Ο πυρήν, κατά τους Milliac, Restainchaud και Malet (1), οι όποιοι έμελέτησαν τας έλαιας της Τύνιδος, άποτελείται από τó κέλυφος κατά 90% και 10% από τó σπέρμα. Οι άριθμοι αυτοί, λόγω της μεγάλης ποικιλίας των έν Έλλάδι καλλιεργουμένων έλαιων, δέν συμφωνούν προς την άνωτέρω μελέτην, ένθα τó κέλυφος άποτελεί τά 81,84—96,44 του όλου πυρήνος. Εις την ίδιαν έργασίαν αναφέρεται, ότι τóσον τó κέλυφος όσον και τó σπέρμα περιέχουν έλαιον. Αί διακυμάνσεις της ύγρασίας και της περιεκτικότητος εις έλαιον είναι αί κάτωθι.

**Υγρασία.**

εις τó κέλυφος 25% κατά μέσον όρον.  
» » σπέρμα 3% » » »

**Έλαιον επί ξηροϋ.**

κέλυφος 0,46—1,36%  
σπέρμα 24,9—32,0%

**Άζωτούχοι όλοι.** Η περιεκτικότης των έλαιων εις άζωτούχους όλας μελετηθείσα υπό των ίδιων ώς άνω συγγραφέων, κυμαίνεται μεταξύ 2,44-4, 45% επί

ξηρής μάζης σαρκώματος. Εις τó κέλυφος άπαντά μικρά ποσότης άζωτούχων όλων, μη καθοριζόμενη. Τó σπέρμα είναι πλουσιώτατον εις άζωτούχους όλας, περιέχον 15, 8—19, 4 % έξ αυτών.

**Υδατάνθρακες.** Διαλυτά σάκχαρα, άπ' ευθείας άνάγοντα, δέν άνευρέθησαν. Περιέχονται όμως εις τó σάρκωμα πεντόζαι και μεθυλοπεντόζαι υπό την μορφήν πεντοζανών και μεθυλοπεντοζανών. Τó ποσόν αυτών προσδιορίσθη, εις τινά δείγματα, κατά την μέθοδον των Tollens και Krieger (1). Τó ποσόν των πεντοζών εις τά έξετασθέντα είδη κυμαίνεται περί τά 3,5 % επί του ξηροϋ σαρκώματος, των δέ μεθυλοπεντόζών εις 1,29%.

**Ένζυμα.** Αί έλαιάι περιέχουν λιπολυτικόν τι φύρμα, όπερ ό Tolomei (2) όνομάζει όλεάσην. Πρός άποφυγήν της δράσεως αυτού, ήτοι του σχηματισμού έλευθέρων όξέων, πρέπει αί έλαιάι νά πιεσθούν ταχέως. Ο Rector (3) εύρεν, ότι τó διηθημένον έλαιόλαδον, τó λαμβανόμενον άνευ έπιδράσεως χημικών όλων, περιέχει σημαντικήν ποσότητα του ένζυμου τούτου. Τó ένζυμον καταστρέφεται μερικώς διά θερμάνσεως εις 75° επί 15 λεπτά και τελείως εις 105°.

Εις νεωτέραν μελέτην των καθηγητών κ.κ. Σ. Γαλανού και Π. Αναγνωστοπούλου (4) επί της συστάσεως των καρπών των έλληνικών έλαιων, αναφέρεται ή κάτωθι χημική σύστασις διά τó σάρκωμα ποικιλιών των έλληνικών έλαιων (πίναξ Α).

**Πίναξ Α**

δεικνύων την μέσην χημικήν ούστασιν του σαρκώματος κοινοεργών ποικιλιών τινων έλαιας.

ΠΟΙΚΙΛΙΑ	Δείγματα Πίνακος ΑΠ	Σύστασις επί τοις ο/ο					
		Υδωρ	Έλαιον	Όξύτης έλαιού	Όξύτης άλκοολ.	Λεύκωμα	Τέφρα
Κονσερβολιά . . . . .	1 έως 9	62,48	21,04	9,39	6,34	2,38	5,20
Καλαμών . . . . .	10 » 12	64,58	18,18	8,47	9,21	2,58	7,58
Κορινθιακή . . . . .	13	49,74	20,52	9,80	6,18	3,85	5,52
Θροϋμπες . . . . .	14	41,40	32,48	15,12	8,75	2,60	4,83
Θρουμπολιά . . . . .	15	53,25	18,25	10,08	12,61	3,40	5,69
Μεγαρείτικη . . . . .	16 έως 19	55,74	23,90	10,11	11,61	3,12	9,52
Καρυδολιά . . . . .	20 » 21	56,21	21,17	4,68	8,61	3,61	9,25
Άδρόκαρπος . . . . .	22 » 24	59,86	19,86	7,75	5,13	3,00	11,31
Στρογγυλολιά . . . . .	25 » 26	45,98	25,00	19,80	12,01	2,04	7,05
Βασιλικάδα . . . . .	27 » 28	45,42	19,89	8,30	7,32	1,36	6,56
Κολυμπάδα . . . . .	29	58,21	30,43	5,02	9,16	1,30	6,22
Άμυγδαλολιά . . . . .	30 έως 31	65,03	22,21	5,27	3,58	1,02	7,73

Ο Bioletti (5) δίδει δι' ώριμους, έν άλμη διατηρημένας, έλαιας της Καλιφορνίας την κάτωθι σύστασιν

**Πίναξ Β**

	Υδωρ ο/ο	Έλαιον ο/ο	Υδατ-άνθρακες ο/ο	Άλλαι Υλαι ο/ο
Medium-sized Mission I	64,72	25,89	4,28	5,11
Medium-sized Mission II	65,45	25,15	3,22	6,18
Larger Watery Mission	72,77	18,81	2,49	5,93
Green, Queen, from Spain	78,41	12,90	1,78	6,91

**ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ**

Τó έλαιόλαδον προέρχεται κυρίως έκ του σαρκώματος του καρπού (μεσοκαρπίου). Τó έλαιον τούτο, επειδή είναι τó πολυτιμότερον έκ των έδωδιμων έλαιών, έχει έπαρκώς μελετηθή. Άλλά ό μεγαλύτερος άριθμός των αναλύσεων αναφέρεται επί δειγμάτων άμφιβόλου προελεύσεως και καθαρότητος και ώς έκ

τούτου σχετική μόνον σημασία δύναται νά άποδοθη εις τά άποτελέσματα αυτών.

Οί παλαιότεροι έρευνηται αναφέρουν ότι τó εις τόν πυρήνα ύπάρχον έλαιον είναι κατωτέρας άξιας, άλλοιούται εύκόλως, και θεωρούν αυτό άκατάλληλον προς βρώσιν (6).

Η άποψις αυτή αναφέρεται άπλως ένταύθα, διότι σήμεραν ούδόλως εύσταθεί. Πρώτον διότι διά του χρησιμοποιομένου σήμεραν τρόπου παραλαβής του έλαιόλαδου παραλαμβάνεται διά πίεσεως έλαιον τóσον έκ του σαρκώματος όσον και έκ του πυρήνος. Δεύτερον δέ, ώς άποδεικνύεται εις τó πειραματικόν μέρος της παρούσης έργασίας, ή τονιζόμενη άλλοιούσις είναι συνάρτησις ώρισμένων συνθηκών, εύνοουσών την άναπτύξιν ταύτης.

Η σύστασις του έλαιόλαδου διαφόρων Χωρών, κατά τους Müntz, Durand και Milliau (7), είναι ή έν τω πίνακι Γ της έπομένης σελίδος αναφερομένη.

Ο Colby (11) δίδει τά κάτωθι όρια διά τά έλαιόλαδα της Καλιφορνίας.

Είδικόν βάρος εις 15,5°	0,9140—0,9185
Δείκτης διαθλάσεως εις 15,5°	1,4689—1,4717
Άριθμός σαπωνοποιήσεως	187—193
Άριθμός ιωδίου (ν. Hübl)	77,7—93,5
Σημείον τήξεως λιπαρών όξέων	21,0—26,0°

Πίναξ Γ

		Ειδ. Βάρος 15,5°	Μαυμέν NO	Αριθμός Ιωδίου V. Hbbl	Σημείον τήξεως λιπαρών οξέων	Σημείον τήξεως λιπ. οξέων
Γαλλία	μέγ.	0,9154	30,0	83,5	24,0	22,5
	έλάχ.	0,9168	35,0	84,1	25,0	24,0
Ίσπανία	μέγ.	0,9160	30,0	83,8	24,0	22,0
	έλάχ.	0,9160	35,0	83,8	24,0	22,0
Πορτογαλλία	μέγ.	0,9167	30,0	84,1	24,5	23,5
	έλάχ.	0,9167	35,0	84,1	24,5	23,5
Έλλάς	μέγ.	0,9160	30,0	84,3	25,0	23,5
	έλάχ.	0,9160	35,0	84,3	25,0	23,5
Τουρκία	μέγ.	0,9162	30,0	84,1	24,5	23,0
	έλάχ.	0,9162	35,0	84,1	24,5	23,0
Αφρική	μέγ.	0,9169	30,0	84,1	24,0	23,0
	έλάχ.	0,9172	35,0	84,5	26,0	23,0
Τύνις	μέγ.	0,9150	—	81,4	24,0	22,5
	έλάχ.	0,9182	—	85,2	27,0	25,0

Τό υπό το Colby αναφερόμενον μέγιστον δριον διά τόν αριθμόν Ιωδίου 193,5, υπερβαίνει τό διά τό γνήσιον έλαιόλαδον παραδεδεγμένον άνωτάτον δριον. Κατά τόν έλβετικόν Κώδικα ό αριθμός Ιωδίου πρέπει νά κυμαίνεται μεταξύ 79 - 88.

Η περίπτωσης αυτή δέν είναι ή μόνη έξαιρέσις, διότι και οι Thompson και Dunlop<sup>(12)</sup> παρετήρησαν διττέλιμα έλαιολάδου τοῦ Punjab εἶχεν αριθμόν Ιωδίου 93,6. Επίσης ό Archbutt<sup>(13)</sup> εἰς έλαιόλαδον τῆς Τυνησίας εἶδεν 94,7 και ό Lewkowitsch<sup>(14)</sup> εἰς δειγμάτα τινά τῆς Αλγερίας εἶδεν αριθμόν Ιωδίου άνωτερον τοῦ 90. Αλλά και οι Καθηγηταί κ. κ. (15) Γ Ματθαίου-σουλός και Σ. Γαλανός, εἰς μελέτην επί τών έλληνικών έλαιολάδων, εἰρήσκουν αριθμόν Ιωδίου κυμαινόμενον μεταξύ 71,31—95,83, τών λοιπών χαρακτηριστικῶν αριθμῶν περιλαμβανομένων μεταξύ τών κάτωθι δριών:

Εἰδικόν βάρος 15°	0,9122—0,9186
Δείκτης διαθλάσεως 40°	1,4605—1,4630
Αριθμός σαπωνοποιήσεως	182,5—195,8

Οί Jamieson και Baughman<sup>(16)</sup> δίδουν διά τό έλαιόλαδον τῆς Καλιφορνίας τούς κάτωθι χαρακτηριστικούς αριθμούς:

Εἰδικόν βάρος 25°/25°	0,9119
Δείκτης διαθλάσεως 20°	1,4690
Αριθμός σαπωνοποιήσεως	190
» Ιωδίου (Hanus)	85,1
» οξέων	1,5
» άκετυλιών	11,2
Κεκορεσμένα οξέα (αριθ. Ιωδίου 7,5)	9,7%
Ακόρεστα οξέα (αριθ. Ιωδίου 95,7) + άσαπωνοποιήτοι έλαι	85,6%

Οί Täufel και Sarria<sup>(17)</sup> δίδουν τούς άκόλουθους χαρακτηριστικούς αριθμούς:

Δείκτης διαθλάσεως 25°	1,4672
Αριθμός σαπωνοποιήσεως	192,6
» Ιωδίου	82,7
» Reichert - Meissl	0,13
» Hehner	95

Η μέση σύστασις τοῦ έλαιολάδου είναι: Λιπαρά οξέα 94,6%, ύπόλοιπον γλυκερίνης 4,4% αντίστοιχον πρὸς γλυκερίνην 10,6%, άσαπωνοποιήτα 1,0%.

Η σύστασις τών λιπαρῶν οξέων τοῦ έλαιολάδου είναι ή αναφερομένη εἰς τόν πίνακα Δ.

Περαιτέρω οι Vizeron και Guillot<sup>(18)</sup> εἶδον ως συστατικόν τοῦ σαρκώματος και οὐχι τοῦ διά πίεσεως λαμβανόμενου έλαιού (έπομένως συστατικόν τοῦ δι' έγκυλίσεως λαμβανόμενου πυρηνελαίου) λιπαρόν τι οξέυ σημείου τήξεως 80,5°, μοριακοῦ βάρους 445, πιθανῶς οξέος τοῦ έμπειρικοῦ μοριακοῦ τύπου (C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>).

Πίναξ Δ

	Καλιφορ- νίας	Ίταλίας	Ίσπανίας
Γλυκερίδια	Κατά Ja- mieson και Baughman	Κατά Ja- mieson και Baughman	Κατά Täu- fel και Sa- rria
	%	%	%
Αραχιδικοῦ οξέος	0,1	0,2	οὐδόλως
Στεατικοῦ »	2,3	2,0	2,37
Παλμιτικοῦ »	6,9	9,2	7,90
Μυριστικοῦ »	Υχνη	Υχνη	—
Έλαϊκοῦ »	84,4	83,1	87,72
Λινολικοῦ »	4,6	3,9	0,53
Ασαπωνοποιήτοι έλαι	1,0	1,1	0,79

## ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟΥ

Πυρηνέλιον είναι, ως έλέχθη, τό έλαιον τό όποϊον λαμβάνεται εκ τῆς εκκυλίσεως τών ύπολειμμάτων τῆς έλαίας μετά τήν παραλαβήν τοῦ έλαιού διά πίεσεως.

Διά τήν εκχύλισιν χρησιμοποιεῖται διθειάνθραξ ή τριχλωραϋθυλένιον ή βενζίνη, ή τελευταία δε κερδίζει συνεχῶς έδαφος εἰς τās νέας έγκαταστάσεις.

Τό διά διθειάνθρακος λαμβανόμενον πυρηνέλιον έχει πάντοτε έλαφράν όσμήν διθειάνθρακος και είναι ισχυρῶς κερωσμένον. Τό διά βενζίνης έχει ιδιάζουσαν όσμήν έλαιού και είναι ολιγότερον κερωσμένον.

Η άπόδοσις εἰς έλαιον είναι μεγαλύτερα εἰς τήν περίπτωση τοῦ διθειάνθρακος, έπειδή ό διθειάνθραξ διαλύει και άλλας ύλας, ως λ. χ. τās ρητίνες. Η βενζίνη δέν παραλαμβάνει ξένας ύλας και τό λαμβανόμενον έλαιον είναι κατάλληλον πρὸς έξευγενισμόν και ύδρογόνωσιν ύπό ώρισμένης συνθήκας (μικρά οξέυτης).

Τό πυρηνέλιον κατά τόν O. Klein<sup>(19)</sup> έχει τήν άκόλουθον σύστασιν:

παλμιτικόν οξέυ	6%
στεατικόν οξέυ	4%
έλαϊκόν οξέυ	83%
λινολικόν οξέυ	7%

Οί N. Καρνης και Ί. Κανδήλης<sup>(20)</sup> άνεῦδρον τούς άκόλουθους χαρακτηριστικούς αριθμούς επί 103 δειγμάτων πυρηνελαίου ληφθέντων δι' εκχυλίσεως Ισαριθμῶν δειγμάτων πυρῆνος διά διθειάνθρακος και επί 12 δειγμάτων βιομηχανικοῦ πυρηνελαίου:

	103 δείγματα	12 δείγματα
Εἰδικόν βάρος 20° C	0,9187—0,9338	0,9094—0,9211
Δείκτης διαθλάσεως n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4636—1,4747	1,4661—1,4732
Αριθμός σαπωνοποιήσεως	179,3—197,8	187,9—196,3
» Ιωδίου	68,5—85,6	74,1—81,2
» οξέων	69,3—221,3	123,8—238,4
Ασαπωνοποιήτα	1,75—4,81	—

Η εκχύλισις τοῦ πυρηνελαίου εκ τών πυρῆνων επιτελεῖται συνήθως μετά μακρόν χρόνον από τῆς άπομακρόνσεως τών τελευταίων αὐτῶν εκ τοῦ πιεστηρίου. Τό παραλαμβανόμενον εκ προσφάτων πυρῆνων, εὐθὺς μετά τήν παραλαβήν αὐτῶν εκ τοῦ πιεστηρίου, έχει μικράν σχετικῶς οξέυτητα, 2,5—19,9 βαθμῶν. Εάν οι πυρῆνες παραμείνουν και ολίγας άκόμη έβδομάδας, ή οξέυτης τοῦ παραλαμβανόμενου έλαιού αύξάνει άσματωδῶς. Επομένως ή μεγαλύτερα ποσότης τοῦ βιομηχανικῶς παρασκευαζόμενου πυρηνελαίου λόγω τῆς μακρῆς παραμονῆς έχει πολὺ μεγάλην οξέυτητα.

Κατά τόν A. Grün<sup>(21)</sup>, τό υπό τοῦ διθειάνθρακος παραλαμβανόμενον πυρηνέλιον είναι σκοτεινόν πράσινον και περιέχει θείον και οργανικῶς ένώσεις θείου. Τό δι' εκχυλίσεως με τριχλωραϋθυλένιον έχει μεγαλύτερον αριθμόν σαπωνοποιήσεως, έν συγκρίσει πρὸς τό τό διθειάνθρακος, επί πλέον καθαρόν πράσινον χρώμα και χαρακτηριστικὴν όσμήν έλαιολάδου. Όλα τὰ έλαια, τὰ όποια λαμβάνονται δι' εκχυλίσεως, έχουν μεγάλην περιεκτικότητα εἰς οξέα, συνήθως 40—70% εἰς έλαϊκόν οξέυ. Εκ τών οξέων, 4—21% παραμένουν

αδιάλυτα εις πετρελαϊκόν αιθέρα. Τά έλαια αυτά περιέχουν σχεδόν τά αυτά μέ τό έλαιόδοδον γλυκερίδια και έκτός αυτών ρητινικά τινά συστατικά του πυρήνος. Εις τά τελευταία ταύτα όφείλεται και ή αντίδρασις Storch-Morawski, τήν όποιαν παρέχουν τά δι' έκχυλίσεως λαμβανόμενα έλαια. Η περιεκτικότης του πυρήνος εις έλαιον κυμαίνεται μεταξύ 25—28%. Οι λοιποί χαρακτηριστικοί αριθμοί του πυρηνελαίου, κατά τόν Α. Grün, κυμαίνονται μεταξύ τών κάτωθι όριων:

Ειδικόν βάρος 150/150	0,9180—0,9202
Δείκτης διαθλάσεως 25°	1,4682—1,4688
Αριθμός σαπωνοποιήσεως	181,2—188,5
Iωδίου	81,8—87,8
Reichert - Meissl	1,6—2,4

Τό διά διθειάνθρακος παραλαμβανόμενον πυρηνέλαιον περιέχει κανονικώς 60% περίπου «οξειδωμένα λιπαρά όξέα» (22). Αντιθέτως κατά τόν καθηγητήν κ. I. Ζαγανιάρην (23) τά πρόσφατα και έκ προσφάτων έπίσης πυρήνων προερχόμενα πυρηνέλαια ένεχουν πολύ μικρά ποσά οξειδωμένων όξέων ένώ τά βιομηχανικώς παρασκευαζόμενα περιέχουν 2—3% έκ τούτων.

Εις τό σημείον αυτό πρέπει νά γίνη διάκρισις μεταξύ τών οξειδωμένων όξέων και τών φυσικώς υπαρχόντων εις τά λιπη όξυοξέων, ώς λ.χ. του κικινελαϊκού όξέος. Τά οξειδωμένα όξέα σχηματίζονται έκ τών πολλαπλώς ακορέστων λιπαρών όξέων δι' αυτοξειδώσεως κατά τήν φυσιολογικήν ή τεχνητήν παλαιώσιν τών ελαίων, όποτε, εις τήν τελευταίαν περίπτωσην, προκύπτουν τά τεχνητώς οξειδωμένα έλαια του τύπου τής λινοξίνης.

Τά οξειδωμένα όξέα προέρχονται έκ τών αρχικώς σχηματιζόμενων υπεροξειδίων τών ακορέστων λιπαρών όξέων, είναι δέ άγνώστου χημικής συστάσεως, πιθανώς έσωτερικοί έστέρες, αιθέρες, λακτόνα και κετονοξέα.

Τά έλεύθερα οξειδωμένα όξέα είναι υλαιο ρητινώδεις, σκοτεινώς κεχρωσμένα, χαρακτηρίζονται έκ τής αδιαλυτότητος αυτών εις χαμηλού σημείου ζέσεως πετρελαϊκόν αιθέρα. Πρέπει νά σημειωθή, ότι μικρά ποσότης πετρελαϊκού αιθέρος διαλύεται υπό τών όξέων αυτών, ένώ αντίθετως έντός πολλού και ψυχρού πετρελαϊκού αιθέρος παραμένουν ταύτα αδιάλυτα (24).

Χαρακτηριστική και μεγάλης σημασίας από βιομηχανικής πλευράς ιδιότης τών όξέων αυτών είναι ότι σχηματίζουν σάπωνας μη έξαλαττωμένους, ιδιότης ήτις καθιστά ταύτα άκατάλληλα διά τήν σαπωνοποίησιν.

Επί τής δυσδιαλυτότητος τών όξέων αυτών εις πετρελαϊκόν αιθέρα βασίζεται και ή υπό του Fahrion (26) ύποδειχθείσα μέθοδος προσδιορισμού αυτών. Έν αντιθέσει πρός τά έλεύθερα οξειδωμένα όξέα, τά γλυκερίδια και οι άνυδρίται αυτών διαλύονται εις τόν πετρελαϊκόν αιθέρα. Έπομένως τό έκχυλιζόμενον διά πετρελαϊκού αιθέρος έλαιον περιέχει τό σύνολον τών ήνωμένων οξειδωμένων όξέων, πλην τών εύρισκομένων έν έλευθέρα καταστάσει κατά τήν στιγμήν τής έκχυλίσεως (25).

**Προσδιορισμός τών οξειδωμένων όξέων κατά Fahrion**

Έκ του πρός εξέτασιν ελαίου ζυγίζονται 3—5 γρ., προστίθενται 25 κ. έ. 2N άλκοολικού διαλύματος καυστικού νατρίου και σαπωνοποιούνται. Μετά τό πέρας τής σαπωνοποιήσεως προστίθενται 2 γρ. NaHCO<sub>3</sub> και ζηραίνεται τό όλον επί 20 λεπτά επί άτμολούτρου πρός έκδίωξιν τής άλκοόλης. Ο σάπων διαλύεται έντός θερμού ύδατος, μεταφέρεται ποσοτικώς έντός διαχωριστικής χοάνης, διασπάται δι' ύδροχλωρικού όξέος και έν θερμώ άκόμη αναταράσσεται μετά 50 κ.ε. προθερμανθέντος πετρελαϊκού αιθέρος.

Ο πετρελαϊκός αιθήρ προστίθεται διά λεπτής ροής και υπό άνακίνησιν, ύνα μη συσφαιρωθούν τά αδιάλυτα οξειδωμένα όξέα και ύποτεθούν επί τών τοιχωμάτων τής χοάνης. Μετά παραμονήν επί μίαν νύκτα, διαχωρίζεται ή όξίνη ύδατική στιβάς και διηθείται τό

αιθερικόν διάλυμα. Τά αδιάλυτα όξέα και ό ήθμός έκπλώνονται έκ νέου μέ πετρελαϊκόν αιθέρα, σημείου ζέσεως μικρότερου τών 60°. Έάν ή ποότης τών αδιαλυτών είναι μεγάλη, ύπάρχει κίνδυνος νά έγκλειώνται συνήθη λιπαρά όξέα. Πρός άποφυγήν τούτου διαλύονται τά λαμβανόμενα όξέα έντός διαλύματος καυστικού άλκαλίου ή άμμωνίας, μεταφέρονται εις διαχωριστικήν χοάνην, διασπώνται δι' ύδροχλωρικού όξέος και κατεργάζονται ώς προηγουμένως μέ πετρελαϊκόν αιθέρα. Έπειδή τά όξείνα ύδατα τής διασπάσεως περιέχουν πολλάκις έν διαλύσει σημαντικήν ποσότητα οξειδωμένων όξέων, έξατμίζονται ταύτα μέχρι ξηρού και τό υπόλειμμα παραλαμβάνεται υπό καυστικού άλκαλίου ή άμμωνίας, μεταφέρεται εις διαχωριστικήν χοάνην και υποβάλλεται εις κατεργασίαν κατά τά γνωστά. Υπό πολλών προετάθη όπως ή παραλαβή τών οξειδωμένων όξέων γίνεται εις τό σημείον τούτο δι' αιθέρος. Τά αδιάλυτα όξέα όλων τών κατεργασιών διαλύονται έντός θερμής άλκοόλης ή, έν ανάγκη, έντός μίγματος ύσων όγκων άλκοόλης και χλωροφορμίου. Τό διάλυμα μετά διήθησιν μεταφέρεται εις προζυγισθέν φιαλίδιον ζυγίσεως, έκδιώκεται ό διαλύτης και τό υπόλειμμα ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους εις 105° και ζυγίζεται.

**ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΩΝ**

Περί τής συστάσεως του πυρηνελαίου του παραλαμβανομένου έκ προσφάτων πυρήνων δέν ύπάρχουν έπαρκή στοιχεία. Τό μόνον μετ' άσφαλείας γνωστόν είναι ότι άποτελεί έλαιον μικράς όξύτητος, έφ' όσον προέρχεται έξ ύγιους έλαιοκάρπου. Ο,τι είναι γνωστόν άφορά κυρίως εις τό βιομηχανικώς και μάλιστα εις τό διά διθειάνθρακος έκχυλιζόμενον πυρηνέλαιον.

Τό πυρηνέλαιον παρουσιάζει δύο μεγάλας διαφοράς έν συγκρίσει πρός τό έλαιόλαδον. Πρώτον έχει μεγάλην όξύτητα, 20—70% εις ελαϊκόν όξύ και δεύτερον περιέχει τά οξειδωμένα λιπαρά όξέα.

Η μεγάλη όξύτης έμποδίζει τόν έξευγενισμόν του πυρηνελαίου διά τών συνήθων μεθόδων. Τό κυριώτερον έμπόδιον είναι ή έξουδετέρωσις τών έλευθέρων όξέων. Κατά τήν έξουδετέρωσιν τών έλευθέρων όξέων υπό ύδροξειδίου του νατρίου, ό σχηματιζόμενος σάπων συμπαράσφρει ούδέτερον έλαιον εις αναλογίαν 1:0,5 μέχρις 1:1. Υπό τας συνθήκας αυτάς έλαιον μέ περιεκτικότητα εις έλεύθερα όξέα 50% ως τό πυρηνέλαιον, δέν άποδίδει ούδέτερον έλαιον, μετατρεπόμενον έξ ολοκλήρου σχεδόν εις ελαϊόπασταν.

Πρός άπομάκρυνσιν τών έλευθέρων όξέων έκ του πυρηνελαίου δύνανται νά χρησιμοποιηθούν ή άπόσταξις τών έλευθέρων όξέων έν κενώ ή άπόσταξις έν κενώ παρουσία υπερθέρμων άτμών και ή ανασύνδεσις τών έλευθέρων όξέων μετά γλυκερίνης πρός ούδέτερον έλαιον.

Η άπομάκρυνσις τών όξέων δι' άποστάξεως έν κενώ έφαρμόζεται έπιτυχώς εις τήν βιομηχανίαν, χρησιμοποιουμένων διαφόρων συστημάτων, μεταξύ τών όποιων τά σπουδαιότερα είναι, τό σύστημα E. Wecker τής Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik, τό σύστημα Lever Brothers και τό σύστημα H. Heller.

Εις τό σύστημα E. Wecker τό μεγάλης όξύτητος έλαια διοχετεύονται συνεχώς διά κεκλιμένων τοιχωμάτων έντός χώρου θερμοκρασίας 250°, εύρισκομένου υπό πίεσιν 20 m. m. Hg. Εις τό έλαιον διοχετεύεται υπέρθερμος άτμός, ένώ ταυτοχρόνως εισάγονται έντός του έλαίου δι' ειδικών άκροφυσίων σταγόνες ύδατος, αίτνες, έκτονούμενα κατά τρόπον έκρηκτικόν, συμπαράσφρουν τά έλεύθερα λιπαρά όξέα του ελαίου, άποστάζοντα ούτω.

Εις τό σύστημα Lever Brothers Ltd αι συνθήκαι λειτουργίας είναι ανάλογοι πρός τό προηγούμενον. Η θερμοκρασία άποστάξεως είναι 270° υπό πίεσιν 25 m. m. Hg.

Εις τό σύστημα H. Heller ή θερμοκρασία τής άποστάξεως έλαττωται διά προσθήκης ποσότητος ούδέτερου κοκολίπου, όποτε, έπερχομένης μετεστεροποιή-

σεως, αποστάζονται μόνον τὰ εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν ζέοντα κατώτερα λιπαρὰ ὀξέα τοῦ κοκολίπους, ἐνῶ τὰ ἀνώτερα ἐλευθέρα ὀξέα τοῦ ἐλαίου καταλαμβάνουν τὴν θέσιν τῶν ἀποσταζόντων, σχηματίζοντα οὐδέτερα γλυκερίδια.

Ἡ ἀπόδοσις τοῦ συστήματος E. Wecker εἰς οὐδέτερον ἔλαιον, ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν κλασικὸν τρόπον ἐξουδετερώσεως δι' ἔλαια διαφόρων ὀξυτήτων, παρεχομένη εἰς τὸν ἀκόλουθον πίνακα, δίδει σαφῆ εἰκόνα τῶν πλεονεκτημάτων τῶν συστημάτων αὐτῶν ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν συνήθη τρόπον ἐξουδετερώσεως.

Περιεκτικότης ἀρχικοῦ ἐλαίου εἰς ἐλευθέρα ὀξέα	Ἀπόδοσις εἰς οὐδέτερον ἔλαιον	
	Διὰ NaOH	Δι' ἀποστάξεως
2,5 %	93 %	96 %
5,0 %	88 %	92 %
10,0 %	78 %	86 %
20,0 %	58 %	75 %
30,0 %	38 %	63 %

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω πίνακος εἶναι καταφανές, ὅτι ἡ ἐξουδετέρωσις τοῦ πυρηνελαίου μόνον διὰ τῶν μεθόδων αὐτῶν εἶναι δυνατή.

Πράγματι ἐφαρμόζεται σήμερον ἀλλαχού ἐν τῇ βιομηχανίᾳ ἐπιτυχῶς ἡ ἐξουδετέρωσις τοῦ πυρηνελαίου, χρησιμοποιοῦμένων δαπανηρῶν ἐγκαταστάσεων, τὸ λαμβανόμενον δὲ οὐδέτερον ἔλαιον χρησιμοποιεῖται, μετὰ προηγουμένην ἀπόσπασιν καὶ ἀποχρωματισμόν, ὡς ἐδώδιμον, χαρακτηριζόμενον ὡς ἐξευγενισμένον ἐλαίολαδον B. («B rectified olive oil»).

Ἐπίσης τὰ κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν κατὰ E. Wecker ἀποστάζοντα λιπαρὰ ὀξέα μετατρέπονται δι' ἐστεροποιήσεως μετὰ γλυκερίνης εἰς ἐδώδιμα ἔλαια, σχηματιζόμενα συνθετικῶν γλυκερίδων γνωστῶν ὑπὸ τὸ ὄνομα ἐστερέλαια.

Ἡ ἀνασύνθεσις τῶν ἐστέρων δὲν γίνεται συνήθως εἰς τὸ ἀρχικὸν ἔλαιον διὰ λόγους οἰκονομικούς, καὶ τοῦτο ἐπειδὴ τὰ πρὸς ἐστεροποίησιν λιπαρὰ ὀξέα εὐρίσκονται ἐν ἀραιώσει ἐντὸς τοῦ ἐλαίου καὶ ἡ χρησιμοποιοῦμένη ἐγκατάστασις πρέπει νὰ ἔχη πολὺ μεγάλαν διαστάσειν διὰ τὴν ἐστεροποίησιν μικροῦ σχετικῶς ποσοστοῦ λιπαρῶν ὀξέων. Ἀπαιτεῖται συνεπῶς εἰς τὴν περιπτώσιν ταύτην ἀπασχόλησις πολυτίμων ἐγκαταστάσεων καὶ σύγχρονος σπατάλη θερμότητος, κινητηρίου δυνάμεως κλπ. Διὰ τοὺς ἀνωτέρω λόγους ἐν τῇ πράξει τὰ μεγάλης ὀξύτητος ἔλαια ἀπαλλάσσονται τῶν ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων δι' ἀποστάξεως τούτων ἐν κενῷ, καὶ εἶτα ἐστεροποιοῦνται ταῦτα πρὸς τριγλυκερίδια. Ἡ ἐστεροποίησις γίνεται διὰ γλυκερίνης παρουσίᾳ καταλυτῶν ἐν κενῷ εἰς θερμοκρασίαν 160°—250° ὑπὸ ἀνάδευσιν ἐπὶ χρονικὸν διάστημα 1—4 ὥρων. Ὡς καταλύται χρησιμεύουν κατὰ τοὺς E. Zollinger—Jenny (26) μέταλλα τῆς ὁμάδος τοῦ κασσιτέρου κεχωρισμένως ἢ ἐν ἀναμίξει ἢ ὑπὸ μορφῆν κρυσμάτων μετ' ἀλκαλίων, γαιαλκαλίων καὶ ἀργιλίου. Ἐπίσης εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν τὰ μετὰ λιπαρῶν ὀξέων ἄλατα τῶν μετάλλων αὐτῶν.

Ἡ σημασία τῶν μεθόδων αὐτῶν διὰ τὰς χώρας τῆς Μεσογείου, αἵτινες παράγουν εἰς μεγάλην ποσότητα πυρηνελαίου, εἶναι πολὺ μεγάλη. Ἡ παγκόσμιος παραγωγή ἐστερελαίων ὑπερέβη πρὸ πολλοῦ τοὺς 2.000 τόννους ἐτησίως. Ἡ Ἑλλάς, παράγουσα μεγάλην ποσότητα πυρηνελαίου, θὰ εἶχε μεγάλην ὀφέλειαν ἐὰν μετέτρεπε τοῦτο εἰς ἐδώδιμον διὰ μῆος τῶν προαναφερθεισῶν μεθόδων.

Εἰς τὸ παρελθόν, ἡ Ἑλληνικὴ Βιομηχανία παρήγαγε ποσότητας τινὰς ἐδώδιμου πυρηνελαίου, ἐξευγενισμένου.

Σήμερον, ὡς εἶναι γνωστὸν, δὲν παράγεται συστηματικῶς ἐν Ἑλλάδι ἐδώδιμον πυρηνελαίου, μικρὰ δὲ μόνον ποσότης πυρηνελαίου διὰ βενζίνης, προερχομένου ἐκ προσφάτων πυρήνων, μικρᾶς συνήθως ὀξύτητος, 3—20 βαθμῶν εἰς ἐλαϊκὸν ὀξύ, ἐξευγενίζεται διὰ

τῶν συνήθων μεθόδων καὶ ἀναμιγνύεται μετ' ὁ ἐλαίολαδον.

Ἐπειδὴ τὰ Ἐργοστάσια ἐκχυλίσεως πυρηνελαίου δὲν ἐπαρκούν διὰ τὴν ἄμεσον ἐκχύλισιν τῶν ἐκ τῶν ἐλαιοπιεστηρίων ἐξερχομένων πυρήνων, ἀποθηκεύονται οὗτοι κατὰ διαφόρους, πρωτογόνους κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον, τρόπους καὶ ὑποβάλλονται εἰς ἐκχύλισιν καθ' ὅλην σχεδὸν τὴν διάρκειαν τοῦ ἔτους.

Δεδομένου ὅτι ἡ ὀξύτης τοῦ περιεχομένου εἰς τοὺς πυρήνας ἐλαίου ἀξάνεται ταχύτατα (ἐντὸς μηνὸς ὑπερβαίνει συχνάκις τὸ 50 % εἰς ἐλαϊκὸν ὀξύ), ἡ ποσότης τοῦ πυρηνελαίου τοῦ δυναμένου νὰ μετατραπῆ εἰς ἐδώδιμον κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν εἶναι πολὺ μικρὰ ἐν σχέσει πρὸς τὴν ὅλην παραγωγήν πυρηνελαίου. Δεδομένου δὲ ὅτι ὁ τρόπος αὐτὸς ἐξευγενισμοῦ τοῦ προσφάτου, μικρᾶς ὀξύτητος, πυρηνελαίου δὲν ἀπαιτεῖ πολυδαπάνους ἐγκαταστάσεις, ὅπως ἡ προαναφερθεῖσα ἀπόσταξις τῶν ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων ἢ ἡ ἀνασύνθεσις τῶν ἐστέρων, ἡ ἐξέυρεσις τρόπου διατηρήσεως τῶν πυρήνων ἐπὶ μακρότερον χρόνον ἄνευ αὐξήσεως τῆς ὀξύτητος ἢ ἄλλων ἀλλοιώσεων τοῦ εἰς αὐτοὺς περιεχομένου ἐλαίου, θὰ ἀπετέλει ἀξιόλογον ἔργον τοῦ προβλήματος τούτου.

Διὰ τὴν εὐρεθῆν τρόπον διατηρήσεως τῶν πυρήνων πρέπει νὰ εἶναι ἐπακριβῶς γνωστὰ αἱ ἀλλοιώσεις αἱ λαμβάνουσαι χώραν εἰς τὸ πυρηνελαίου κατὰ τὴν συνήθη διατήρησιν τῶν πυρήνων, μέχρι τοῦ χρόνου τῆς ἐκχυλίσεως αὐτῶν.

Αἱ κυριώτεροι διαφοραὶ τοῦ πυρηνελαίου ἐν συγκρίσει πρὸς ἐλαίολαδον εἶναι, ἐκτὸς τῆς ἀναφερθείσης μεγάλης ὀξύτητος καὶ τῶν ὀξειδωμένων ὀξέων, ἡ μεγαλύτερα περιεκτικότης αὐτοῦ εἰς λιπαρὸν τὸ ὀξύ μεγάλο σημείου τήξεως, πιθανώτατα τοῦ ἀραχιδινικοῦ ὀξέος.

Συμπληρωματικῶς ἐκ πείρας εἶναι γνωστὸν, ὅτι τὸ ὑπὸ τῶν βιομηχανιῶν παραγόμενον πυρηνελαίου παρουσιάζει πρὸς τὴν ὀξύτητα μετ' ἐν τῷ χρόνῳ καὶ ὅταν ἀκόμη τοῦτο προέρχεται ἐξ ἐκχυλίσεως μετὰ παραμονῆν τῶν αὐτῶν ἐλαιοπυρήνων. Ἐπίσης δὲν ὑπάρχουν ἐπαρκῆ στοιχεῖα διὰ τὸν ἀριθμὸν ἀκετυλίων, τὸν ἀριθμὸν καρβονυλίων καὶ τὴν περιεκτικότητα τοῦ πυρηνελαίου εἰς ὑπεροξειδία.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Εἰς τὴν παρούσαν μελέτην ἐλήφθησαν ἀρχικῶς ὀρισμένα δείγματα προσφάτων πυρήνων καὶ διετηρήθησαν κατὰ διαφόρους τρόπους, ὑπὸ συνεχῆ παρακολούθησιν τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν χαρακτηριστικῶν ἀριθμῶν τοῦ εἰς αὐτοὺς περιεχομένου ἐλαίου.

Τὰ δείγματα, ἅμα τῇ παραλαβῇ των εἰς τὸ Ἐργαστήριον, ὑπεβλήθησαν εἰς τοὺς κάτωθι προσδιορισμούς.

**Υγρασία.**—Ὁ προσδιορισμὸς τῆς ὑγρασίας ὑπελογίζετο ἐκ τῆς ἀπωλείας βάρους τῶν πυρήνων διὰ θερμοάνσεως αὐτῶν ἐντὸς τυριατηρίου ἐπὶ 4 ὥρων εἰς 105°.

**Ἐλαιον.**—Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἐλαίου ἐγίνετο δι' ἐκχυλίσεως τῶν ξηρῶν πυρήνων διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος σημείου ζέσεως 40—60°. Οἱ ἐκχυλισθέντες πυρήνες, μετὰ τὴν πλήρη ἐκδίωξιν τοῦ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος, ὑπεβάλλοντο εἰς νέαν συμπληρωματικὴν ἐκχύλισιν διὰ κοινοῦ αἰθέρος πρὸς προσδιορισμὸν τῶν μὴ παραληφθεισῶν ὑπὸ τοῦ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος ὕλων. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν δύο ἐκχυλίσεων ἀναφέρονται εἰς τοὺς σχετικὸς πίνακας κεχωρισμένως.

**Ὄξύτης.**—Ὁ προσδιορισμὸς τῆς ὀξύτητος ἐγίνετο διὰ τῆς κλασικῆς μεθόδου τῆς ὀξυμετρῆσεως τῶν ἐλαίων. Τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται εἰς βαθμοὺς ὀξύτητος, ἧτοι εἰς κ.ἐκ. κανονικοῦ ἀλκαλίου ἀπαιτουμένου διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν 100 γρ. ἐλαίου. Εἰς βαθμὸς ὀξύτητος ἰσοδυναμεῖ πρὸς 0,282 % ἐλαϊκὸν ὀξύ.

**Ἀριθμὸς ἰωδίου.**—Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ ἐγίνετο διὰ τῆς μεθόδου Hanus. Ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιεῖ ἰωδιοῦχον βρωμιον διαλελυμένον εἰς ὀξικὸν ὀξύ. Εἶναι ταχύτερα τῆς μεθόδου v. Hübl καὶ δίδει παρόμοια πρὸς ἐκείνην ἀποτελέσματα, σήμε-

ρον δέ τείνει γενικώς νά αντικαταστήση τήν μέθοδον του v. Hübl.

**Αριθμός σαπωνοποίησης.**—Ο προσδιορισμός του αριθμού αυτού γίνεται κατά τήν κλασικήν μέθοδον Kötstorfer επί 2 γρ. περίπου ελαίου.

**Δείκτης διαθλάσεως.**—Ο προσδιορισμός του δείκτη διαθλάσεως διεξήγεται εις θερμοκρασίαν  $40^{\circ} \pm 0,02$  διά διαθλασιμέτρου Abbé μετά θερμαινομένων πρισμάτων.

**Υπεροξειδία.**—Διά τόν προσδιορισμόν τών υπεροξειδίων εχρησιμοποιήθη ή ιωδομετρική μέθοδος Wheeler (27), έκτελούμένη ως κάτωθι:

Διαλύονται 3—10 γρ. ελαίου έντός 50 κ. έκ. μίγματος οξικού οξέος - χλωροφορμίου (6:4), προστίθεται 1,0 κ. έκ. κεκορεσμένου διαλύματος ιωδιούχου καλλίου και αναδεύεται τό διάλυμα συνεχώς διά περιστροφικής κινήσεως. Μετά πάροδον ενός πρώτου λεπτού προστίθεται 100 κ. έκ. ύδατος και όγκομετρείται τό έλευθερωθέν ιώδιον διά N/100 διαλύματοςθειοθεικού νατρίου, χρησιμοποιουμένου ως δείκτη αμόλου.

Κατά τόν αυτόν τρόπον έκτελείται και λευκός προσδιορισμός, τά άποτελέσματα του όποιου άφαιρούνται από τά του πραγματικού προσδιορισμού.

Τά άποτελέσματα έκφράζονται εις χιλιοστόγραμμα υπεροξειδικού οξυγόνου ανά χιλιόγραμμα ελαίου.

Η περιεκτικότης του ελαίου εις υπεροξειδία άποτελεί ένδειξιν της προόδου της οξειδώσεως αυτού, χωρίς όμως νά έπιτρέπη αυτή και μόνη τήν κατάταξιν των ελαίων εις ποιότητας, αναλόγως της περιεκτικότητος αυτών εις υπεροξειδία. Ο White (28) δέχεται ότι ή περιεκτικότης εις υπεροξειδικόν οξυγόνον και ή αντίδρασις Kreis είναι τά καλύτερα μέσα προς προσδιορισμόν της ταγγίσεως. Γενικώς, ηύξημένη περιεκτικότης εις υπεροξειδία συνοδεύεται κατά κανόνα από ισχυράν αντίδρασιν Kreis, άν και τά υπεροξειδία αυτά καθ' έαυτά δέν αντιδρούν μετά της φλωρογλυκίνης. Δυστυχώς δέν δίδονται μέχρι σήμερον στατιστικά δεδομένα επί της περιεκτικότητος του ελαιολάδου και του πυρηνελαίου εις υπεροξειδία.

**Αριθμός άκετυλιών.**—Ο προσδιορισμός του αριθμού αυτού γίνεται κατά τήν μέθοδον Andre - Cook (29), διά προσδιορισμού του αριθμού σαπωνοποίησης του ελαίου ως έχει άφ' ενός και μετά προηγούμενην άκετυλίωσιν αυτού άφ' έτέρου, επί τη βάσει του τύπου

$$S' - S$$

$$\text{του Cook: } A = \frac{S' - S}{1 - 0,00075 S}, \text{ όπου } A = \text{αριθμός άκετυλιών, } S = \text{αριθμός σαπωνοποίησης του ελαίου, } S' = \text{αριθμός σαπωνοποίησης του άκετυλιωμένου ελαίου.}$$

Ο αριθμός άκετυλιών εις τά έδώδιμα έλαια σπανίως υπερβαίνει τό 20.

Δεδομένου ότι κατά τήν ύδρολύσιν λίπους τινός είναι έξ ίσου πιθανός ό σχηματισμός μονο- και διγλυκεριδίων, είναι δυνατόν ό αριθμός αυτός νά κυμαίνεται κατά τήν διάρκειαν της ύδρολύσεως και άνευ μεταβολής τινος των ύδροξυλιωμένων λιπαρών οξέων.

**Αριθμός καρβονυλίων.**—Ο αριθμός καρβονυλίων παρέχει τά χιλιοστόγραμμα καρβονυλίου (CO) τά περιεχόμενα εις έν γραμμάριον λίπους ή λιπαρού οξέος. Ο προσδιορισμός του αριθμού καρβονυλίων γίνεται διά χρησιμοποίησης ύδροξυλαμίνης (30).

**Οξειδωμένα οξέα.**—Προς προσδιορισμόν τών οξειδωμένων οξέων εχρησιμοποιήθη ή προαναφερθείσα μέθοδος Fahrion.

Τά αρχικώς ληφθέντα δείγματα έλαιοπυρήνων ήσαν τέσσαρα, έκ των όποιων τά δύο Π<sub>1</sub> και Π<sub>2</sub> περιείχον έλαιον μεγάλης οξύτητος και τά έτερα δύο Κ<sub>1</sub> και Κ<sub>2</sub> μικράς αρχικής οξύτητος έλαιον.

Εξ αυτών τά Π<sub>1</sub> και Κ<sub>1</sub> έχωρισθησαν μετά κολήν ανάμειξιν εις τά ακόλουθα δείγματα:

I. Διατήρησις έντός ύαλίνου δοχείου, έρμητικώς κλεισμένου, υπό σταθεράν ύγρασίαν.

II. Διατήρησις έντός κεκορεσμένου διαλύματος χλωριούχου νατρίου, περιεχομένου έντός έρμητικώς κλεισμένου ύαλίνου δοχείου.

III. Διατήρησις των πυρήνων έντός διαλύματος φορ-

μόλης 2%, περιεχομένου έντός έρμητικώς κλειστού ύαλίνου δοχείου.

IV. Διατήρησις των πυρήνων έντός άπεσταγμένου ύδατος, περιεχομένου έντός έρμητικώς κλειστού ύαλίνου δοχείου, μετά κλασματικήν άποστείρωσιν εις 120° επί ώραν και επί τρεις συνεχείς ήμέρας.

Ο αυτός τρόπος άποστειρώσεως εφηρμόθη κατόπιν έκάστης δειγματοληψίας πυρήνων έκ του δοχείου αυτού.

Αφ' έτέρου τά δείγματα Π<sub>2</sub> και Κ<sub>2</sub> μετά κολήν ανάμειξιν διηρέθησαν εις τά ακόλουθα δείγματα:

I. Διατήρησις ως έχει έντός χαρτινού περιβλήματος.

II. Διατήρησις ως έχει έντός χαρτινού περιβλήματος τοποθετημένου έντός ψυγείου θερμοκρασίας 0° ± 2°.

III. Διατήρησις έντός κεκορεσμένου διαλύματος χλωριούχου νατρίου, περιεχομένου έντός έρμητικώς κλειστού ύαλίνου δοχείου.

IV. Διατήρησις έντός φορμόλης 2%, περιεχομένης έντός έρμητικώς κλειστού ύαλίνου δοχείου.

Η άναλογία άντισηπτικού διαλύματος κατά βάρος ήτο διπλάσια του βάρους των διατηρουμένων πυρήνων.

Οι χαρακτηριστικοί αριθμοί του ένεχομένου εις τά δείγματα αυτά ελαίου παρηκολογήθησαν κατά κανονικά διαστήματα επί 9—12 ήμερας.

Η μέση θερμοκρασία του χώρου εις τόν όποιον διετηρούντο τά δείγματα αυτά ήτο ή ακόλουθος:

Ιανουάριος 15°, Φεβρουάριος 17°, Μάρτιος 20°, Απρίλιος 22°, Μάιος 27°, Ιούνιος 30°, Ιούλιος 32°, Αύγουστος 31°, Σεπτέμβριος 28°, Οκτώβριος 25°, Νοέμβριος 20°, Δεκέμβριος 17°.

Τά άποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων αυτών περιλαμβάνονται εις τούς έν τή έπομένη σελίδι δημοσιευομένους πίνακας.

Εκ της μελέτης των άποτελεσμάτων αυτών εξάγονται τά ακόλουθα συμπεράσματα:

1) Η περιεκτικότης εις έλαιον, παραλαμβανόμενον υπό πετρελαϊκού αϊθέρος, παρουσιάζει μικράν μείωσιν, μεγαλυτέραν μόν εις τά διατηρούμενα εις τό περιβάλλον δείγματα και μικροτέραν εις τά δείγματα τά διατηρούμενα έντός ψυγείου ή έντός άντισηπτικών διαλυμάτων. Εις τά ύποστάνατα εύρωτiasιν δείγματα ή περιεκτικότης εις έλαιον ήλαττώθη σημαντικώς.

2) Η περιεκτικότης εις λιπαράς ύλας μη παραλαμβανομένης υπό του πετρελαϊκού αϊθέρος, αλλά υπό του κοινού αϊθέρος, ηύξησε έλαφρώς μετά τήν διατήρησιν αυτών εις τό περιβάλλον.

Οι χαρακτηριστικοί αριθμοί του έκχυλίσματος αυτού παρέμειναν σχεδόν σταθεροί καθ' όλην τήν διάρκειαν του περάματος.

3) Δέν κατέστη δυνατόν νά προσδιορισθούν οξειδωμένα οξέα διά της υπό του Fahrion ύποδειχθείσης μεθόδου εις τό διά πετρελαϊκού αϊθέρος έκχύλισμα. Τό γεγονός τουτο έρχεται, έκ πρώτης όψεως, εις τελείαν αντίθεσιν προς τά γενικώς παραδεδεγμένα και υπό της βιβλιογραφίας αναφερόμενα.

Όσον άφορᾷ εις τό αϊθερικόν έκχύλισμα, τουτο περιείχε 50—80% άδιάλυτα εις πετρελαϊκόν αϊθέρα σύστατικά, εγείρονται όμως σοβαρά άμφιβολία, άν τά άδιάλυτα εις πετρελαϊκόν αϊθέρα είναι τά οξειδωμένα οξέα, τά όποια έπιδιώκει νά προσδιορίση ή μέθοδος Fahrion. Πιθανώτατα εις τό κλάσμα αυτό περιέχονται και άλλα ύλαι, μη άνήκουσαι εις τά οξειδωμένα οξέα, θέμα όμως τό όποιον έκφεύγει των όρίων της παρούσης μελέτης και θα άποτελέση άντικείμενον περαιτέρω έρευνής.

4) Εις ούδεμίαν περίπτωσην παρατηρήθησαν σημαντικοί αριθμοί καρβονυλίων εις τό διά πετρελαϊκού αϊθέρος έκχύλισμα.

5) Ο αριθμός ιωδίου δέν μετεβλήθη ούσιωδώς εις τό διά πετρελαϊκού αϊθέρος έκχύλισμα. Τουτο είναι σύμφωνον και προς τας προηγούμενας παρατηρήσεις.

6) Εις ούδεμίαν περίπτωσην ό αριθμός σαπωνοποίησης υπέστη σημαντικά μεταβολάς εις τό διά πετρελαϊκού αϊθέρος έκχύλισμα.

7) Ο δείκτης διαθλάσεως εις θερμοκρασίαν 40° πα-

ΠΙΝΑΞ Ε - Δείγμα Π<sub>1</sub>

*Ημερομηνία	*Έναρ- ξίς	Δείγμα I			Δείγμα II			Δείγμα III			Δείγμα IV		
		15)2)50	15)7)50	20)12)50 *	15)2)50	15)7)50	20)12)50	15)2)50	15)7)50	20)12)50	15)2)50	15)7)50	20)12)50
*Υγρασία πυρήνων %	29,1	29,0	29,1	28,9									
*Έλαιον κυρίας έκχυλίσεως διά πετρ. αιθέρος επί ξηρών πυρήνων %	18,3	16,7	12,5	7,2	18,9	18,1	17,3	21,1	20,9	20,1	20,5	20,3	20,4
Συμπληρωματικών έκχύλιση διά (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O επί ξηρ. πυρήνων %	2,3	2,3	2,5	2,7	3,0	2,9	2,8	2,9	2,8	2,8	2,6	2,7	2,6
Βαθμοί οξύτητας	50,2	205,0	230,0	240,1	86,2	113,4	142,2	84,7	105,1	134,3	132,9	141,1	165,4
*Αριθμός ιωδίου	81,5	77,0	72,5	70,2	79,2	79,5	80,1	82,1	83,6	84,8	80,2	80,7	83,5
*Αριθμός σαπωνο- ποιήσεως	190	195	190	185	190	190	184	194	193	192	189	190	190
Δείκτης διαθλάσε- ως εις 40° C	1,4635	1,4618	1,4614	1,4620	1,4599	1,4611	1,4609	1,4639	1,4620	1,4595	1,4624	1,4618	1,4598
*Υπεροξειδία κατά Wheeler mgO <sub>2</sub> / ά- νά kg	980	948	580	260	602	420	360	645	500	460	298	270	200
*Αριθμός άκετυ- λίων	38,4	30,4	31,2	36,3	35,2	34,1	35,5	39,7	38,2	39,1	38,3	39,1	38,9

\* Κατά την ημέραν της ανάλυσεως το δείγμα ητο εν εύρωτισσει.

Δείγμα I περιβάλλον εντός κλειστού θαλίνου δοχείου.  
 > II εντός κενωμένου διαλύματος NaCl.  
 > III > διαλύματος φορμόλης 2%.  
 > IV > ύδατος μετά άποστειρωσιν.

ΠΙΝΑΞ Ζ - Δείγμα Π<sub>2</sub>

*Ημερομηνία	*Έναρ- ξίς	Δείγμα I			Δείγμα II			Δείγμα III			Δείγμα IV		
		2)2)50	16)5)50	28)9)50	10)12)50	16)5)50	28)9)50	10)12)50	16)5)50	28)9)50	10)12)50	16)5)50	28)9)50
*Υγρασία πυρήνων %	22,1	8,5	7,9	7,1	—	—	—						
*Έλαιον κυρίας έκχυλί- σεως διά πετρελαιοκού αιθέρος επί ξηρών πυ- ρήνων %	14,5	14,3	14,1	14,1	14,2	14,1	13,9	14,1	14,0	13,8	14,0	14,1	14,0
Συμπληρωματικών έκχύ- λιση διά (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O επί ξηρών πυρήνων %	1,9	1,9	2,0	2,1	1,9	1,9	2,1	2,0	2,1	2,0	2,0	1,9	1,9
Βαθμοί οξύτητας	45,2	91,2	128,1	189,9	51,2	60,5	82,1	70,1	98,9	143,2	68,1	94,5	137,2
*Αριθμός ιωδίου	82,1	81,5	80,9	81,8	81,8	82,5	82,2	80,9	81,1	82,0	80,1	80,9	79,8
*Αριθμός σαπωνοποιή- σεως	187	188	185	186	187	189	190	188	184	186	185	183	187
Δείκτης διαθλάσεως εις 40°	1,4629	1,4621	1,4618	1,4620	1,4625	1,4650	1,4627	1,4620	1,4625	1,4618	1,4629	1,4629	1,4620
*Υπεροξειδία κατά Whe- eler mgO <sub>2</sub> / άνά kg.	852	890	1011	1150	1050	1300	1500	840	859	865	800	790	750
*Αριθμός άκετυλίων	30,1	28,2	25,1	22,9	30,2	31,5	29,1	24,1	27,2	32,1	32,1	33,4	31,9
*Αριθμός καρβονυλίων	2,1	3,5	3,6	3,4	3,8	3,1	3,3	2,1	2,5	2,8	3,5	2,8	2,9

Δείγμα I περιβάλλον εντός χαρτινού περιβλήματος  
 > II ψύξις εις 0° > > >  
 > III εντός διαλύματος κενωμένου NaCl  
 > IV > > φορμόλης 2%



ΠΙΝΑΞ Η — Δείγμα Κ<sub>1</sub>

*Ημερομηνία	*Εναρ- ξεις	Δείγμα I			Δείγμα II			Δείγμα III			Δείγμα IV			
	15)11)49	15)2)50	15)7)50	20)12)50	15)2)50	15)7)50	20)12)50	15)2)50	15)7)50	20)12)50	15)2)50	15)7)50	20)12)50	
*Υγρασία πυρήνων %	10,1	10,2	10,0	10,1										
*Έλαιον κυρίας έκχυλι- σεως δια πετρελαϊκού αιθέρος επί ξηρών πυ- ρήνων %	12,3	12,1	12,0	11,7	12,2	12,3	12,1	12,2	12,0	12,1	12,0	11,9	11,8	
Συμπληρωματικών έκχυ- λισμα δια (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O επί ξηρών πυρήνων %	2,8	2,8	2,9	3,0	2,8	2,9	2,9	2,7	2,8	2,6	2,8	2,9	3,1	
Βαθμοί οξύτητας	15,1	61,2	91,8	150,3	37,9	56,1	61,2	36,2	52,1	58,4	57,2	82,9	99,1	
*Αριθμός ιωδίου	84,2	83,2	82,9	83,1	83,8	82,9	84,1	83,1	83,9		83,1	82,9	83,2	
*Αριθμός σαπωνοποιή- σεως	184	187	185	188	183	185	184	186	187	84,1	187	185	184	
Δείκτης διαθλάσεως εις 40°	1,4630	1,4628	1,4625	1,4627	1,4630	1,4618	1,4622	1,4632	1,4628		1,4625	1,4626	1,4620	1,4618
*Υπεροξειδία κατά Whee- ler mgO <sub>2</sub> ανά Kg.	512	690	700	952	700	790	802	500	460	1,4625	305	460	302	295

Δείγμα I περιβάλλον έντος κλειστοῦ θαλίου δοχείου.

> II έντος κεκορμεμένου διαλύματος NaCl.

> III έντος διαλύματος φορμόλης 2 %.

> IV έντος ὕδατος μετὰ ἀποστέρωσιν.

ΠΙΝΑΞ Θ — Δείγμα Κ<sub>2</sub>

*Ημερομηνία	*Εναρ- ξεις	Δείγμα I			Δείγμα II			Δείγμα III			Δείγμα IV			Δείγμα II
	2)2)50	16)5)50	28)9)50	10)12)50	16)5)50	28)9)50	10)12)50	16)5)50	28)9)50	10)12)50	16)5)50	28)9)50	10)12)50	
*Υγρασία πυρήνων %	6,7	5,9	5,8	5,6	7,1	7,3	7,5							
*Έλαιον κυρίας έκ- χυλισεως δια πετρ. αιθέρος επί ξηρών πυρήνων %	14,3	13,1	12,9	12,8	13,5	13,4	13,2	14,2	14,1	13,9	13,2	13,0	13,1	13,1
Συμπληρωματικόν έκχύλισμα δια (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O επί ξηρών πυρήνων %	2,6	2,52	2,41	1,52	2,56	2,52	2,48	2,61	2,48	2,31	2,54	2,51	2,50	2,52
Βαθμοί οξύτητας	11,6	47,5	61,8	76,2	18,2	22,9	27,7	34,4	40,5	46,6	26,6	28,8	32,1	49,7
*Αριθμός ιωδίου	80,3	80,7	80,2	78,9	81,6	81,2	80,9	82,1	80,9	82,1	81,0	81,1	81,0	
*Αριθμός σαπωνο- ποιήσεως	183	190	192	196	185	187	186	196	192	191	196	193	191	
Δείκτης διαθλάσε- ως εις 40° C	1,4620	1,4612	1,4617	1,4618	1,4625	1,4623	1,4620	1,4629	1,4623	1,4618	1,4629	1,4619	1,4620	1,4629
*Υπεροξειδία κατά Wheeler mgO <sub>2</sub> ανά kg	761	790	801	1216	1055	950	768	740	750	778	700	612	508	3179
*Αριθμός άκετυ- λίωv	24,5	22,1	20,2	17,2	27,2	30,1	32,9	27,1	31,2	35,3	23,8	24,2	24,5	
*Αριθμός καρβο- νυλίωv	3,5	3,2	2,9	3,0	3,2	3,3	2,9	3,1	3,4	3,2	2,9	3,1	3,3	

Δείγμα I περιβάλλον έντος χαρτινού περιβλήματος.

> II ψύξις εις 0° C

> III έντος διαλύματος κεκορμεμένου NaCl

> IV » » φορμόλης 2 %.

ρουσιάζει μικράς και άνωμάλους διακυμάνσεις, αίτι-  
νες πρέπει να αποδοθούν μάλλον εις την διάφορα  
περιεκτικότητα εις έλεύτερα όξέα κατά τα διάφορα  
στάδια της ύδρολύσεως του έλαιου έντος των πυρήνων.

Δέον επίσης να ληφθῆ ύπ' όψιν ότι κατά την ύδρο-  
λύσιν πιθανώτατα σχηματίζονται ένδιαμέσως μονο-  
και διγλυκερίδια.

8) Ό αριθμός άκετυλίωv, άρκετά ύψηλός έξ άρχης,  
ύφίσταται άνωμάλους διακυμάνσεις, μη αύξανόμενος  
τελικώς εις ούδέν έκ των δειγμάτων. Αί διακυμάνσεις  
αυτά όφείλονται πιθανώτατα εις ένδιάμεσον σχημα-  
τισμόν μονο- και διγλυκερίδιωv, τα όποια τελικώς  
ύδρολύονται πλήρως προς όξέα και γλυκερίνην.

Είς ούδεμίαν όμως περίπτωση παρατηρήθη υπερβολικά ηξημένος αριθμός άκετυλιών.

9) Η οξύτης ηξήσεν εις όλα τα δείγματα. Μεγαλύτερα αύξησης παρατηρείται εις τα δείγματα τα διατηρούμενα εις το περιβάλλον. Μικροτέρα αύξησης παρατηρείται εις τα έντός του ψυγείου διατηρούμενα δείγματα. Μέση αύξησης της οξύτητος παρατηρήθη εις τα δείγματα τα διατηρούμενα έντός προστατευτικών διαλυμάτων (NaCl, φορμόλη κ.λ.).

Είς τα ύποστάντα εύρωτίσιν δείγματα, ή οξύτης δέν ήκολούθησε τόν ρυθμόν της αύξήσεως του μη ύποστάντος εύρωτίσιν ίδιου δείματος και εις τινας περιπτώσεις ήλατιώθη αύτη άσθενέστατα. Το γεγονός τοϋτο, συνδυαζόμενον προς την σημαντικήν ελάττωσιν του περιεχομένου εις τους πυρήνας έλαιου, άγει εις τó συμπέρασμα, ότι οι εύρωτομύκτες καταναλίσκουν ως φαίνεται, εύκολώτερον τα έλεύθερα λιπορά όξέα.

Τά άποτελέσματα γενικώς προδίδουν την σημαντικήν δράσιν ένός λιπολυτικού φυράματος (λιπάσης). Έπειδή ή δράσις των υδρολυτικών φυραμάτων δέν μεταβάλλει την κινητικήν ισορροπίαν των αντιδράσεων, άλλ' άπλώς έπιτυγχάνει την άποκατάστασιν της ισορροπίας, ή τελευταία αύτη πρέπει να έξαρτάται από την ποσοτικήν ύστασιν των αντιδρώντων σωμάτων. Η ύπαρξις ύδατος είναι έπομένως άπαραίτητος προϋπόθεσις διά την διάσπασιν του έλαιου εις έλεύθερα όξέα. Έκ τούτου ξπεται ότι ή ταχύτης διασπάσεως θά πρέπει όπωσδήποτε να βαίνει αύξανόμενη έφ' όσον αύξάνεται και ή ύγρασία. Πράγματι, αύξανόμενη της ύγρασίας των πυρήνων, αύξάνεται ταχύτερον ή οξύτης του εις τους πυρήνας περιεχομένου έλαιου.

Αί παρατηρήσεις αύται ίσχύουν διά ύγρασίαν 20% περίπου. Είς δείγματα με μεγαλύτεραν ύγρασίαν παρατηρήθη ανάπτυξις εύρωτομυκήτων και τα φαινόμενα περιεπλάκησαν. Παραδόξως εις την περίπτωσιν των δειγμάτων των διατηρουμένων έντός ύδατος μετά προηγουμένην άποστείρωσιν ή παρουσία αντιζυμωτικών ύλων, ως λ. χ. χλωριούχου νατρίου, φορμόλης, ή ταχύτης ύδρολύσεως είναι πολύ μικρότερα και της των δειγμάτων ύγρασίας 10% εις τους πυρήνας.

Τό τελευταίον φαινόμενον έκ πρώτης όψεως έμφανίζεται παράδοxon. Ός πιθανή έξήγησις θά ήδύνατο να διατυπωθη ή παραδοχή μερικής καταστοφής της λιπάσης κατά την άποστείρωσιν ως και άνασταλτικής δράσεως των αντιζυμωτικών ύλων επί της λιπάσης. Η άραίωσις του φυράματος μειώνει πιθανώς την δράσιν αυτού. Είς τό σημείον αυτό πρέπει να τονισθί, ότι τα φυράματα παρουσιάζουν ώρισμένην δράσιν όταν εύρίσκονται εις τό φυσιολογικώς δι' αυτά εύνοϊκόν περιβάλλον. Όταν τό εύνοϊκόν αυτό περιβάλλον ύφίσταται ολανθήποτε μεταβολήν, τότε ή δράσις αυτών έλαττωται.

10) Ύπεροξειδία. Τό ποσόν των ύπεροξειδίων εύρέθη σημαντικόν τόσο εις τό πυρηνέλαιον όσον και εις τό έλαιόλαδον. Είς όλας όμως τάς περιπτώσεις τά πυρηνέλαια είχαν μεγαλύτεραν περιεκτικότητα εις ύπεροξειδία του έλαιολάδου, έφ' όσον βεβαίως ταϋτα προέρχονται έκ των αυτών έλαιών. Με την πάροδον του χρόνου παρουσιάζεται αύξησης ύπεροξειδίων. Η μεγίστη όμως και σταθερά αύξησης παρατηρείται όταν τό δείγμα διατηρήται έντός του ψυγείου εις θερμοκρασίαν περί τό 0°.

Πρέπει να σημειωθί, ότι ή άρχική περιεκτικότητα εις ύπεροξειδία κυμαίνεται μεταξύ εύρυτάτων όρίων, αναλόγως της προελεύσεως του δείματος. Ούτως έλαια προερχόμενα έξ ήλλοιωμένων έλαιών παρουσιάζουν μεγάλην περιεκτικότητα εις ύπεροξειδία.

Έλαιόλαδον και πυρήνες ληφθέντες έξ έλαιοτριβείου της περιοχής Άττικής, έξετασθέντα, έδωσαν τά κάτωθι άποτελέσματα:

	Έλαιον	Πυρηνέλαιον
Βαθμοί οξύτητος	58,7	207,0
Ύπεροξειδία	3109	4510

ΎΑντιθέτως έλαιον και πυρήνες άποσταλέντες εις τό έργαστήριον έκ Κρήτης άεροπορικώς, ύποβληθέντα εις άμέσον έξέτασιν, έδωσαν τά κάτωθι άποτελέσματα:

	Έλαιον	Πυρηνέλαιον
Βαθμοί οξύτητος	5,2	11,6
Ύπεροξειδία	205	761

Έκ των παραδειγμάτων αυτών άποδεικνύεται ότι ή ποσότης των ύπεροξειδίων δέν είναι πάντοτε μεγαλύτερα εις τά πυρηνέλαια των έλαιολάδων και ότι, όπως και ή οξύτης, και τά ύπεροξειδία δύνανται να ύπάρχουν εις σημαντικήν ποσότητα και εις τελείως πρόσφατα έλαια. Πιθανώς τά ύπεροξειδία προϋπάρχουν εις την έλαιάν πρό της παραλαβής έξ αύτης του έλαιου και του πυρηνελαίου, και μάλλον εις σημαντικήν ποσότητα προκειμένου περί προσβεβλημένων υπό εύρωτος ή άλλων αλλοιώσεων.

Η περιεκτικότης εις ύπεροξειδία έλαιολάδων τίνων είναι τόσο μεγάλη, ώστε παρατηρείται έντός όλίγων ήμερών λεύκανσις των έκ φαλλου πωμάτων των φιαλιδίων έντός των όποιων φυλάσσονται.

Η διατήρησις των πυρήνων έντός διαλύματος φόρμόλης 2%, σώματος κατ' έξοχήν αναγωγικού, δέν προκαλεί, ως θά άνεμένετο, έξαφάνισιν των ύπεροξειδίων, αλλά μικράν μόνον ελάττωσιν αυτών.

Η τελική αύξησης των ύπεροξειδίων εις δείγματα διατηρούμενα εις χαμηλήν θερμοκρασίαν πρέπει να άποδοθί εις τό ότι τά σχηματιζόμενα ύπεροξειδία δέν διασπώνται περαιτέρω τόσο ταχέως όπως εις την συνήθη θερμοκρασίαν και έπομένως συσσωρεύονται.

Έπειδή και ή περαιτέρω διάσπασιν των ύπεροξειδίων άποτελεί ως επί τό πλείστον άπαραίτητον προϋπόθεσιν της όξειδώσεως των έλαιών, ή άναστολή αύτη της διασπάσεως των ύπεροξειδίων υπό την επίδρασιν της ψύξεως θά προκαλή άσφαλώς και την άναστολήν των όξειδωτικών αλλοιώσεων των έλαιών. Η ώφέλεια όμως αύτη έκλείπει μετά την έξοδον του έλαιου έκ του ψυγείου, διότι ή μεγάλη συγκέντρωσις των ύπεροξειδίων προκαλεί άσφαλώς διά της ταχείας αυτών διασπάσεως ταχείαν όξειδωσιν του έλαιου.

Εάν όμως εύθως μετά την έξοδον έκ του ψυγείου τά σχηματισθέντα ύπεροξειδία άπομακρυνθοϋν δι' ειδικής κατεργασίας τότε ή παροδική αύτη ώφέλεια καθίσταται μόνιμος.

Τό αιθερικόν έκχύλισμα, κόνης λευκοπρασίνου χρώματος, ήτο δυσδιάλυτον εις τόν αιθέρα και τελείως άδιάλυτον εις πετρελαϊκόν αιθέρα. Η οξύτης του εκυμαίνετο μεταξύ 90—170 βαθμών και ή περιεκτικότης εις ύπεροξειδία μεταξύ 450—1100mg ύπεροξειδικού όξυγόνου ανά χιλιόγραμμον.

Έκ της πρώτης αυτης φάσεως της έρεύνης προέκυψε ως γενικόν συμπέρασμα ότι ή κυριωτέρα αλλοίωσις του πυρηνελαίου κατά την παραμονήν των πυρήνων εις τόν άέρα είναι ή υδρολυτική διάσπασιν των γλυκεριδίων υπό την επίδρασιν λιπάσης τινός εις έλεύθερα όξέα και γλυκερίνην. Η όξειδωσις των άκορέστων λιπαρών όξέων δέν είναι σημαντική διότι δέν παρατηρήθη ουσιώδης μεταβολή του αριθμού ιωδίου.

Όσον άφορά την περιεκτικότητα εις «όξειδωμένα όξέα» έν αντιθέσει προς παλαιότερας μελέτας δέν εύρέθησαν εις οϋδέν στάδιον της έρεύνης. Δεδομένου ότι όλοι όσοι αναφέρουν την ύπαρξιν των όξειδωμένων όξέων ειργάσθησαν είτε επί βιομηχανικών πυρηνελαίων παραληφθέντων δι' έκχύλισεως με διθειάνθρακα είτε έργαστηριακώς έκ παλαιών πυρήνων βιομηχανικών, δηλαδή έκ των άποθηκευμένων υπό των έργοστασίων πυρηνελαιουργίας και οϋχι επί πρόσφατων δειγμάτων πυρήνων, θά ήδύνατο να άποδοθί ό σχηματισμός των όξέων αυτών εις όξειδωσιν κατά την άποθήκευσιν μέχρι της έκχυλίσεως. Άλλά και τά εις τόν άέρα έντός χαρτίων κυτίων διατηρούμενα δείγματα πυρήνων έξακολουθοϋν και μετά πάροδον έτους και πλέον να μη περιέχουν όξειδωμένα όξέα. Άναλύσεις γενόμεναι επί βιομηχανικών δειγμάτων

πυρηνελαίου (διθειάνθρακος) απέδειξαν την ύπαρξιν των οξέων αυτών, επομένως ή παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ των ήμετέρων δειγμάτων και των βιομηχανικών πρέπει να οφείλται μόνον εις τόν διάφορον τρόπον διατηρήσεως των πυρήνων. Εις τό έργαστήριον τά δείγματα διετηρούντο εις σχετικώς μικράς ποσότητας 500—1000γρ. έντός χαρτίμου περιβλήματος και έπομένως αερίζοντο καλώς. Αντιθέτως εις τήν βιομηχανία οι έλαιοπυρήνες διατηρούνται εις μεγάλους σωρούς κακώς αεριζομένους και συνεπώς υποκειμένους εις κινδύνους αναφλέξεως. Είναι γνωστόν ότι πολλάκις συμβαίνουν αυταναφλέξεις πυρήνων. Πιθανώτατα και όταν ακόμη δέν επέληθ αναφλέξεις των έλαιοπυρήνων λόγω του κακού αερισμού υφίστανται ούτοι έντονα οξειδωτικά φαινόμενα, έχοντα ως άμεσον συνέπειαν τόν σχηματισμόν των «οξειδωμένων οξέων».

Έκτός των άνωτέρω, δύναται να άποδοθ ή παρατηρούμενη διαφορά και εις τήν έκλεκτικότητα έκχυλίσεως του πετρελαϊκού αιθέρος, ο όποιος δέν διαλύει τας υπό του αιθέρος ή διθειάνθρακος παραλαμβανομένας διά νέας έκχυλίσεως ύλας των έλαιοπυρήνων. Αι ύλαι αύται, ως έλέχθη αναλυόμεναι διά τής μεθόδου Fahrig, περιέχουν μεγάλην ποσότητα οξειδωμένων οξέων.

#### ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΣ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΩΝ

Έκ των άναφερθέντων προηγουμένας συμπερασμάτων είναι καταφανές ότι ή κυριώτερα άλλοίωσις του πυρηνελαίου κατά τήν άποθήκευσιν των πυρήνων είναι ή φυραματική υδρόλυσις αυτού προς έλεύθερα οξέα και γλυκερίνην.

Αίτια τής υδρόλυσεως αύτης πρέπει να είναι λιπολυτικόν τι φύραμα (λιπάση), του όποιου ή δράσις καθίσταται έντονωτέρα μετά τήν συμπίεσιν των έλαιών.

Τά φυράματα, ως γνωστόν, είναι ειδικά όργανικα πολυσύνθετα ένωσησις, με τήν βοήθειαν των όποιων ή φύσις κατευθύνει τας βιοχημικάς αντιδράσεις προς χρήσιμους σκοπούς.

Έκ των γνωστών φυραμάτων πολλά έχουν άπομωθ ή εις καθαράν κρυσταλλικήν κατάστασιν, άνήκουν δε άπαντα εις τας άπλās ή συνθέτους πρωτεΐνας.

Τά φυράματα, όπως και οι καταλύται, δέν επηρεάζουν τήν θέσιν Ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων, χρησιμεύουν δε μόνον διά να έλαττώνουν τόν προς άποκατάστασιν τής Ισορροπίας χρόνον. Έπειδή τό φύραμα αύξάνει τήν ταχύτητα αντιδράσεως προς τήν μίαν κατεύθυνσιν, διά να παραμείνη ή σταθερά Ισορροπίας άμετάβλητος πρέπει αναποφεύκτως να αύξάνη ή ταχύτης αντιδράσεως και προς τήν αντίθετον κατεύθυνσιν. Ούτω, έν η σταθερά ταχύτητος τής αντιδράσεως προς τήν μίαν κατεύθυνσιν είναι  $K_1$  και ή προς τήν αντίθετον κατεύθυνσιν  $K_2$  ή σταθερά Ισορροπίας, συμφώνως προς τόν νόμον τής δράσεως των μαζών θα είναι  $K = \frac{K_1}{K_2}$ . Έπομένως τά υδρολύοντα τά λίπη ή τας πρωτεΐνας φυράματα θα πρέπει να έχουν και συνθετικήν δράσιν, έφ' όσον εύρίσκονται έντός των προϊόντων τής υδρόλυσεως, και δι ή μέχρις ότου άποκατασταθ ή Ισορροπία. Πράγματι είναι γνωσταί έπιτυχείς συνθέσεις εστέρων έξ άλκοολών και καρβοξυλικών οξέων τή βοήθεια φυραμάτων.

Η κινητική των φυραματικών αντιδράσεων είναι πολλάκις περίπλοκος και ή τάξις τής αντιδράσεως μεταβάλλεται κατά τήν διάρκειαν αύτης. Κατ' άρχας, όταν ή συγκέντρωσις του υποστρώματος είναι μεγάλη, ή αντίδρασις παρουσιάζεται ως μηδενικής τάξεως. Η κατάσταση αύτή ανταποκρίνεται εις κορεσμόν τής έπιφανείας του φυράματος υπό του υποστρώματος. Έφ' όσον ή αντίδρασις προχωρεί και ή συγκέντρωσις του υποστρώματος έλαττούται, ή αντίδρασις παρουσιάζεται ως πρώτης τάξεως.

Η ταχύτης μάς ένζυματικής αντιδράσεως έξαρτάται από πολλούς παράγοντας, μεταξύ των όποιων οί σπουδαιότεροι είναι ή συγκέντρωσις του υποστρώμα-

τος, ή συγκέντρωσις του ένζύμου, ή πυκνότης Ιόντων υδρογόνου, ή περιεκτικότης εις ηλεκτρολύτας, ή παρουσία ύλών επιβραδυνουσών ή έπιταχυνουσών τήν δράσιν του καταλύτου και ή θερμοκρασία τής αντίδράσεως.

Έκ των άνωτέρω συνάγεται ότι ή έπιβλαβής δράσις τής λιπάσης των έλαιοπυρήνων επί του περιεχομένου έλαίου είναι δυνατήν υπό ώρισμένας συνθήκας να άνασταλή τελείως, χωρίς να παραστή ανάγκη καταστροφής αύτης. Εις τήν περίπτωση ταύτην, δύναται πιθανώτατα να καταστή αύτη και ώφέλιμος δι' άνασυνθέσεως του έλαίου εκ των προϊόντων τής υδρόλυσεως αυτού.

Η έτέρα άποψις τής καταστροφής τής λιπάσης προς διατήρησιν αναλλοιώτου του έλαίου δέν ήρυνήθη εις τήν παρούσαν μελέτην, διότι ή όλική καταστροφή αύτης έντός των έλαιοπυρήνων είναι πολύ δύσκολος.

Προς εξακρίβωσιν των άνωτέρω έγένετο και νέα σειρά πειραμάτων διά να καθωρισθουν αι συνθήκαι δράσεως του φυράματος έντός των έλαιοπυρήνων και να καθωρισθουν οι δυνατοί τρόποι διατηρήσεως των πυρήνων άνευ άλλοιώσεως του περιεχομένου έλαίου.

Η μελέτη του φυράματος έν καθαρά καταστάσει δέν ένδιαφέρει εις τήν παρούσαν περίπτωσιν, διότι ή δράσις των φυραμάτων έντός του φυσικού περιβάλλοντος αυτών είναι άσφαλώς σημαντικώς διάφορος από τήν εις καθαράν αυτού κατάστασιν.

Τά κυριώτερα σημεία προς μελέτην ήσαν τά ακόλουθα :

α) Έάν ή δράσις τής λιπάσης δύναται να παύση να είναι έπιβλαβής και υπό ποίας μάλιστα συνθήκας.

β) Έάν ή λιπάση αύτη δύναται να χρησιμεύση και δι' άνασύνθεσιν του λίπους και υπό ποίας Ιδίας συνθήκας.

γ) Να καθωρισθουν αι εύνοϊκαι συνθήκαι τής δράσεως του φυράματος αυτού, ή θερμοκρασία, πυκνότης Ιόντων υδρογόνου κ.λ. έφ' όσον βεβαίως ή συμπληρωματική αύτη έρευνα ήθελε τυχόν έπιβεβαιώση τήν ύπαρξιν αυτού.

Τά πειράματα έγένοντο επί όμογενοποιηθέντων δι' άλλσεως και άναμιξεως δειγμάτων πυρήνων υπό συνθήκας κατά τό δυνατόν παραπλησίας προς τας φυσικάς. Προς τόν σκοπόν αυτόν έγένετο ή κάτωθι σειρά πειραμάτων :

I. Δείγματα εκ των όμογενοποιηθέντων πυρήνων έτέθησαν έντός διαλυμάτων γλυκερίνης περιεκτικότητος 25%, 50%, 75% και 90% και εις αναλογίαν ένός μέρους έλαιοπυρήνων προς τέσσερα μέρη γλυκερίνης. Η ύγρασία των έλαιοπυρήνων έλήφθη υπ' όψιν εις τήν άραίωσιν τής γλυκερίνης. Τά δείγματα ταύτα έτέθησαν έντός κλειστών ύαλίνων δοχείων και άφέθησαν προς παρατήρησιν επί έξ μήνας περίπου. Μετά τήν πάροδον του χρονικού αυτού διαστήματος, οι έλαιοπυρήνες άπηλλάγησαν τής γλυκερίνης δι' έκχύσεως δι' άπεσταγμένου ύδατος, έξηράνθησαν εις 105° και, μετά τήν ψύξιν, υπεβλήθησαν εις έκχύλιον διά πετρελαϊκού αιθέρος. Εις τό ληφθέν έλαιον έγένετο προσδιορισμός τής οξύτητος. Η έκχύλις όλων των δειγμάτων έγένετο συγχρόνως επί πλέον δε έγένετο και έκχύλις προς σύγκρισιν δείγματος εκ των Ιδίων πυρήνων διατηρηθέντος όμως εις τό περιβάλλον.

II. Δείγματα των αυτών έλαιοπυρήνων έξηράνθησαν διά θερμάνσεως εις 105° επί 4ωρον και κατόπιν άφέθησαν έντός ξηραντήρων ύπεράνω ξηρας Silica Gel. Η ύγρασία εις τόν χώρον αυτόν είναι περίπου 0,03 χιλστογρ. ανά λίτρον άέρος εις 30°,5. Μετά πάροδον εξαμήνου περίπου χρονικού διαστήματος τό δείγματα ταύτα υπεβλήθησαν συγχρόνως εις έκχύλιον διά πετρελαϊκού αιθέρος και προσδιορίσθη ή οξύτης του ληφθέντος έλαίου.

Εις τά πειράματα ταύτα έχρησιμοποιήθησαν έλαιοπυρήνες των κάτωθι κατηγοριών :

α.) Έλαιοπυρήνες περιέχοντες έλαιον μικράς σχετικώς οξύτητος.

β.) Έλαιοπυρήνες προσβεβλημένες υπό εύρωτομυκήτων ή προερχόμενοι εξ ήλλοιωμένων ελαίων, περιέχοντες ως έκ τούτου έλαιον μεγάλης οξύτητας εις τε- λειος προσφατον κατάστασιν.

**Ι. Διατήρησις ελαιοπυρήνων περιεχόντων έλαιον μικράς οξύτητας.**

Βαθμοί οξύτη- τος ελαίου κα- τά την έναρ- ξιν 5-6-50	Βαθμοί οξύτητος κατά την λήξιν 9-11-50	Βαθμοί οξύτητος κατά την λήξιν 9-11-50	Βαθμοί οξύτητος κατά την λήξιν 9-11-50
	Έντός γλυκε- ρίνης 90 ο/ο	Υπεράνω Silica Gel	Εις τό περι- βάλλον βέλλον
1 52,1	31,2	—	17,8
2 30,5	19,9	23,4	75,2
3 33,4	22,1	26,8	82,9
4 47,5	30,1	—	76,2

**\*Άλλοι χαρακτηριστικοί αριθμοί του δείγματος 4 κατά την διατήρησιν εντός γλυκερίνης πυκνότητας 90 %**

Κατά την έναρξιν 5-6-50	Έντός γλυκερίνης 90 ο/ο	Υπεράνω Silica Gel	Εις τό περιβάλλον 9-11-50
Αριθ. ιωδίου 80,7	76,8	—	78,9
Αριθ. σαπωνοποιήσεως 190	187	—	193
Δείκτης δια- θλάσεως 40° 1,4612	1,4629	—	1,4614
Υπεροξειδία 326	1200	—	1216

**ΙΙ. Διατήρησις υποσιάντων αλλοίωσιν ελαιοπυρήνων περιεχόντων έλαιον μεγάλης οξύτητος, εντός γλυκερίνης πυκνότητας 90% άφ' ενός και μετά ξήρασιν εντός ξηραντήρος υπεράνω Silica Gel άφ' ετέρου.**

Βαθμοί οξύτη- της ελαίου κα- τά την έναρ- ξιν 5-12-49	Βαθμοί οξύτητος ελαίου κατά την λήξιν 5-6-50	Βαθμοί οξύτητος ελαίου κατά την λήξιν 5-6-50	Βαθμοί οξύτητος ελαίου κατά την λήξιν 5-6-50
	Έντός γλυκερί- νης 90ο/ο	Υπεράνω Silica Gel	Εις τό περιβάλλον
1 207	149	208	257
2 180	126	179	220
3 152	112	153	198
4 205	97	203	249

Έξ αυτών τό δείγμα ελαιοπυρήνων 3 περιείχε εύ-  
θως μετά την έξοδον έκ του ελαιοπιεστηρίου έλαιον με-  
γάλης οξύτητος προερχόμενον πιθανώτατα έξ ήλλοιω-  
μένων ελαίων.

Ο χρόνος λήξεως της δοκιμής διά τό δείγμα 4 ήτο ή 14.3.51.

**\*Έτεροι χαρακτηριστικοί αριθμοί του δείγματος 4 κατά την διατήρησιν εντός γλυκερίνης πυκνότητας 90%**

Κατά την έναρξιν 5.12.49	Έντός γλυκερί- νης 90%	Εις τό περιβάλ- λον 14.3.51
Αριθμός σαπωνοποιή- σεως 195,6	190	193
Αριθμός Ιωδίου 77,1	80,2	78,9
Δείκτης διαθλ. 40° 1,4618	1,4640	1,4615

**ΙΙΙ. Διατήρησις ελαιοπυρήνων εντός διαλυμάτων γλυκε-  
ρίνης διαφόρων περιεκτικότητων.**

Οξύτης περιεχομένου ελαίου την 5.6.50	Οξύτης περιεχομένου γλυκ. 25ο/ο	Οξύτης περιεχομένου γλυκ. 50ο/ο	Οξύτης περιεχομένου γλυκ. 75ο/ο	Οξύτης περιεχομένου γλυκ. 90ο/ο
1 204	220	203	161	97 261
2 210	225	209	179	101 253

Έτεροι χαρακτηριστικοί αριθμοί του περιεχομένου εις τό δείγμα Ι ελαίου.

	Περιβάλλον 5-6-50	Έντός γλυκερί- νης 90% 14-3-51
Αριθμός Ιωδίου	77	80
Αριθμός σαπωνοποιήσεως	195	190
Δείκτης διαθλάσεως 40°	1,4598	1,4645

**ΙV. Διατήρησις δείγματος πυρήνων εντός ύδατος και γλυκερίνης εις διαφόρους θερμοκρασίας επί 240 ώρας.**

Έντός 60 κ. έκ. γλυκερίνης ή ύδατος μετά σταγό-  
νος τολουολίου προσετέθησαν 20 γρ. έκ του αυτού

δείγματος όμογενοποιηθέντων πυρήνων με οξύτητα περιεχομένου ελαίου 46,9 βαθμών.

Θερμοκρασία	Βαθμοί οξύτητος περιεχομένου ελαίου	
	Έντός ύδατος	Έντός γλυκερίνης 90%
25°	47,7	46,0
35°	48,9	37,7
50°	52,7	39,7
65°	55,1	43,6

**V. Διατήρησις ελαιοπυρήνων εντός ύδατος και γλυκε-  
ρίνης εις διαφόρους πυκνότητας Ιόντων ύδρογόνου.**

Τά πειράματα αυτά έγινοντο διά νά καθωρισθή ή εύνοϊκή διά την δρᾶσιν του φυράματος πυκνότης Ιόν-  
των ύδρογόνου.

Πρός τόν σκοπόν αυτόν διά προσθήκης μικρών πο-  
σοτήτων ύδροχλωρικού οξέος και καυστικού νατρίου εντός άπεσταγμένου ύδατος ή γλυκερίνης ελήφθησαν διαλύματα διαφόρων πυκνοτήτων εις Ιόντα ύδρογόνου. Έκ των διαλυμάτων αυτών ανά 50 κ.έκ. ετέθησαν εντός εύρυλαίμων κωνικών φιαλδων και μετά προσ-  
θήκην σταγόνων τολουολίου και ανατάραξιν έγινετο άκριβής προσδιορισμός της πυκνότητος Ιόντων ύδρο-  
γόνου τη βοηθεία ήλεκτροδίων ύαλου/άργυρου χλω-  
ριούχος άργυρος και ήλεκτρονικού μιλιβολτομέτρου.

Μετά ταύτα εις έκάστην φιάλην προσετέθησαν ανά 20 γρ. έκ του αυτού δείγματος όμογενοποιηθέντων ελαιοπυρήνων.

Μετά πάροδον εξήκοντα ήμερών έγινετο διαχωρι-  
σμός των πυρήνων έκ του διαλύματος διά διήθησεως και εις τό διήθημα έγινετο προσδιορισμός της πυκνό-  
τητος Ιόντων ύδρογόνου κατά τόν αυτόν τρόπον. Τά άποτελέσματα των μετρήσεων ήσαν τά κάτωθι:

Έντός γλυκερίνης 90%		Έντός ύδατος	
Αρχικόν ΡΗ	Τελικόν ΡΗ	Αρχικόν ΡΗ	Τελικόν ΡΗ
1,12	5,95	1,06	4,98
2,35	6,06	1,80	5,09
3,52	6,12	2,59	5,30
7,95	6,12	9,20	5,30
8,25	6,36	9,50	5,39
9,80	6,75	10,35	5,40

**Έντός ύδατος μετά παραμονήν 24 ώρων.**

Αρχικόν ΡΗ	Τελικόν ΡΗ
1,02	3,60
1,53	5,12
2,71	5,34
9,12	5,38
10,45	5,51

**ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Έκ των άνωτέρω προσδιορισμών συνάγονται τά εξής συμπεράσματα:

1) Έπεβεβαιώθη πειραματικώς ή ύπαρξις λιπολυ-  
τικού φυράματος.

2) Η επίβλαβής δρᾶσις του φυράματος επί του πε-  
ριεχομένου εις τούς ελαιοπυρήνας ελαίου παρατηρεί-  
ται μόνον παρουσία ύγρασίας, ενώ εις ξηρόν περιβάλ-  
λον ή δρᾶσις του φυράματος πάυει νά είναι επίβλα-  
βής και εις περιπτώσεις τινάς είναι και ώφέλιμος προ-  
καλοῦσα ελάττωσιν της οξύτητος.

3) Τό φύραμα αυτό κέκτηται και άμφίδρομον δρᾶ-  
σιν συνθέτον γλυκερίδια έκ γλυκερίνης και των έλευ-  
θέρων λιπαρών οξέων. Ούτω δείγματα πυρήνων πε-  
ριεχόντων άρχικώς έλαιον οξύτητος 205 βαθμών μετά  
παραμονήν εντός πυκνής γλυκερίνης επί έν έτος εύ-  
ρέθησαν περιέχοντα έλαιον μόλις 97 βαθμών. Έπειδή ή  
περιεκτικότης των ελαιοπυρήνων εις έλαιον παρέ-  
μεινε σταθερά εις τό δείγμα αυτό επήλθε ελάττωσις  
της οξύτητος κατά 50% περίπου. Η σημασία του γε-  
γονότος αυτού έκτιμάται καλύτερον εάν, ληφθή υπ'  
όψιν ότι έλαιον 205 βαθμών οξύτητος περιέχει 57,8%  
περίπου έλεύθερα λιπαρά οξέα ενώ έλαιον 97 βαθμών  
οξύτητος περιέχει μόνον 27,3% έλεύθερα λιπαρά οξέα,

δηλαδή το παραληφθέν κατά την λήξιν του πειράματος έλαιου περιείχε 30,5% γλυκερίδια προελθόντα εκ της *συνθετικής δράσεως του φυράματος* επί των έλευθέρων οξέων και της γλυκερίνης.

4) Η διατήρησις των έλαιοπυρήνων εντός ξηρού χώρου, μετά προηγουμένην ξήρανσιν αυτών εις 105°, δέν αναστέλλει μόνον την υδρόλυσιν του περιεχομένου έλαιου αλλά και προκαλεί ανασύνθεσιν των γλυκεριδίων, εάν βεβαίως δέν έχει απομακρυνθῆ ἢ καταστραφῆ ἢ σχηματισθεῖσα κατά την υδρόλυσιν γλυκερίνη. Ο συνθετέρος τρόπος απομακρύνσεως τῆς σχηματιζομένης γλυκερίνης εἶναι ἡ διάσπασις αὐτῆς ὑπὸ διαφόρων μικροοργανισμῶν, κυρίως εὐρωτομυκῆτων. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἡ ανασύνθεσις παρετηρήθη εἰς ὠρισμένα δείγματα μικρᾶς οξύτητος, προερχόμενα ἐξ ὕγιων ἐλαίων καὶ μὴ προσβληθέντων ὡποσδήποτε ὑπὸ μικροοργανισμῶν.

Ἡ περιεκτικότης τῶν ἐλαιοπυρήνων εἰς ἔλαιον κατὰ τὴν διατήρησιν αὐτῶν ἐντός ξηροῦ χώρου ἐπὶ ἔτος παρέμεινε σταθερά. Ἐπίσης οἱ λοιποὶ χαρακτηριστικοὶ ἀριθμοὶ τοῦ ἐλαίου παρέμειναν σχεδὸν ἀναλλοίωτοι καὶ μόνον ἡ περιεκτικότης εἰς ὑπεροξειδία ἠῦξησε.

5) Ἡ διατήρησις ἐλαιοπυρήνων ἐντός ὕδατικῶν διαλυμάτων γλυκερίνης διαφόρων πυκνοτήτων ἔδειξε ὅτι δειγμάτων ἐλαιοπυρήνων περιεχόντων ἔλαιον 205 βαθμῶν διετηρήθη ἐπὶ ἔτος ἐντός γλυκερίνης περιεκτικότητος 50% ἄνευ μεταβολῆς τῆς οξύτητος αὐτοῦ. Δεδομένου ὅτι καὶ ἡ περιεκτικότης τῶν ἐλαιοπυρήνων εἰς ἔλαιον παρέμεινε σταθερά πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἔλαιον 205 βαθμῶν οξύτητος καὶ γλυκερίνη 50% εὐρίσκονται εἰς *κινητικὴν ἰσορροπίαν*. Ὑπὲρ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς συνηγορεῖ καὶ τὸ γεγονός τῆς αὐξήσεως τῆς οξύτητος τοῦ περιεχομένου ἐλαίου τῶν ἰδίων ἐλαιοπυρήνων ἐντός ἀραιότερων διαλυμάτων γλυκερίνης καὶ τῆς ἐλαττώσεως τῆς οξύτητος ἐντός πυκνότερων διαλυμάτων γλυκερίνης.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀνωτέρω ἰσορροπίας δύναται νὰ καθορισθῆ, πότε περίπου θὰ σταματήσῃ ἡ υδρόλυσις τοῦ ἐντός ἐλαιοπυρήνων, γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ, περιεχομένου ἐλαίου εἰς γλυκερίνην καὶ ἐλεύθερα λιπαρὰ οξέα.

Διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦτον πρέπει νὰ ληφθῆ ὑπὸψη ὅτι 100 γρ. ἐλαίου, μέσου μοριακοῦ βάρους γλυκεριδίων 884, διὰ νὰ ὑποστοῦν πλήρη υδρόλυσιν ἀπαιτοῦν 6,1 γρ. ὕδατος, σχηματίζοντα περὶ τὰ 10 γρ. γλυκερίνης. Βάσει τῶν ἀνωτέρω ἐλαιοπυρήνες περιέχοντες 10,0% ἔλαιον καὶ 2,0% ὕγρασιάν καὶ ἐάν ὑποστοῦν ἀκόμη τελείαν υδρόλυσιν, ἀντίστοιχον πρὸς 340 βαθμοὺς περίπου οξύτητος, θὰ σχηματίσουν μετὰ τοῦ ὕδατος τῶν κυττάρων διάλυμα γλυκερίνης 40% περίπου. Ἐπομένως εἰς τὸ δεῖγμα τοῦτο ἡ κινητικὴ ἰσορροπία μετὰ τὸ ἔλαιον καὶ τοῦ περιβάλλοντος αὐτοῦ διαλύματος γλυκερίνης θὰ ἀποκατασταθῆ εἰς οξύτητα μεγαλύτεραν τῶν 208 βαθμῶν, ὁπότε οὐδεμία ὠφέλεια προκύπτει.

Τὸ συμπέρασμα αὐτὸ, βάσει τῆς σχετικῆς ἰσορροπίας, ἔχει ἀποδειχθῆ καὶ πειραματικῶς διότι εἰς δείγματα ἐλαιοπυρήνων ἔχοντα ὕγρασιάν 2,0-4,5% ἡ οξύτης σὺν τῇ παρῶδῳ τοῦ χρόνου συνεχῶς ἠῦξανε.

Ἐπὶ τῇ βάσει ἀναλόγου ὑπολογισμοῦ συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι διὰ νὰ ἀνασταλῆ ἡ αὐξήσις τῆς οξύτητος εἰς ἐλαιοπυρήνας περιέχοντας ἔλαιον μικρᾶς οξύτητος 10,0-30,0 βαθμῶν, πρέπει ἡ ὕγρασις τῶν ἐλαιοπυρήνων νὰ εἶναι μικροτέρα τοῦ 0,2%.

Ὡς γενικὸν συμπέρασμα τῆς μελέτης προκύπτει ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ διατήρησις τῶν περιεχόντων μικρᾶς οξύτητος ἔλαιον ἐλαιοπυρήνων ἐπὶ ἔτος καὶ πλέον ἐν ξηρᾷ καταστάσει καὶ ἐντός ξηροῦ χώρου ἄνευ οὐσιαστικῆς αὐξήσεως τῆς οξύτητος τοῦ περιεχομένου ἐλαίου.

Ἐπίσης εἶναι δυνατόν πάντοτε νὰ προκληθῆ ἐλάττωσις τῆς οξύτητος ἀντὶ αὐξήσεως μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου διὰ διατηρήσεως τῶν ἐλαιοπυρήνων ἐντός πυκνοῦ διαλύματος γλυκερίνης.

Ἐκ τῶν δύο αὐτῶν γενικῶν συμπερασμάτων τὸ

πρῶτον δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ καὶ διὰ πρακτικῶς σκοποῦς μετὰ κατάλληλον μελέτην τῶν χρησιμοποιηθησομένων ἐγκαταστάσεων.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **Γ. Ματθαιοπούλου** καὶ **Σ. Γαλανοῦ**, *Αἱ Ἑλληνικαὶ ἐλαῖαι*. Πεπραγμένα τοῦ Κεντρικοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου, ἔτος δευτέρον, 1922, σελ. 61.
- 2) **J. Politis**, *Comptes rendus des sciences de l'Academie de Paris*, τομ. 222, σ. 1308.
- 3) **A. καὶ K. Winton**, *The Structure and Composition of Foods*, τόμ. I, σελ. 587.
- 4) **Colby**, *California Agr. exp. Sta.* 1899, Bull. 123.
- 5) **Tolomei**, *Atti accad. Lincei* 1896.
- 6) **J. Rector**, *Ind. Eng. Chem.* 1920, 12, 156.
- 7) **Σ. Γαλανοῦ** καὶ **Π. Ἀναγνωστοπούλου**, *Ἡ σύστασις τῶν καρπῶν τῶν ἑλληνικῶν ἐλαίων*. Δευδροκομικὴ ἔρευνα, τεύχ. 3ον, 1937.
- 8) **A. καὶ K. Winton**, *The Str. and comp. of Foods*. τόμ. I, σελ. 592.
- 9) *Αἱ Ἑλληνικαὶ ἐλαῖαι* (βλέπε 1) σελ. 66.
- 10) **Durand** καὶ **Milliau**, *Bul. Ministere Agr.* 1895, 139.
- 11) **Colby**, *California Agr. exp. Sta. Rep.* 1897-98 p. 165.
- 12) **Thomson** καὶ **Dunlop**, *Analyst* 1906, 31, 282.
- 13) **Archbutt**, *J. Soc. Chem. Ind.* 1907, 26, 453, 1185.
- 14) **Lewkowitsch**, *Chem. Tech. Anal. Oils etc.* London 1914, 2 σελ. 359.
- 15) *Τὰ Ἑλληνικὰ ἐλαία* (βλέπε 1) σελ. 83.
- 16) **Jamieson** καὶ **Baughman**, *J. Soc. Chem. Ind.* 1907, 26, 453, 1185.
- 17) **Täufel** καὶ **Sarria**, *An. soc. espan. fis. quim.* 1926, 24, 25.
- 18) **Vizern** καὶ **Guillot**, *Chim. et Ind.* 1930, 23, 460.
- 19) **O. Klein**, *Zeitschr. Angew. Chem.* 1898, 12, 847.
- 20) **N. Κερνῆς** καὶ **I. Κανδήλης**, *Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν* 1933, 4, 1947.
- 21) **A. Grün**, *Analyse der Fette und Wachse* τόμ. II σελ. 339.
- 22) Ὁμοίως τόμ. I, σελ. 249.
- 23) **I. Ζαγανιάρης**, *Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν* 1933 σελ. 391.
- 24) **A. Grün**, *Analyse der Fette und Wachse* τόμ. I σελ. 247.
- 25) Ὁμοίως σελ. 248.
- 26) *D. R. P.* 403644 15/III/1921.
- 27) **Wheler**, *Oil and Soap* 1932, 9, 89.
- 28) **White**, *Can. J. Research* 1941, 19, D, 278.
- 29) **André-Cook**, *J. Am. Chem. Soc.* 1922, 44, 392.

## Symmary

### Olive Kerner oil. By L. Ninni

Olive kernel oil is the oil taken by extraction of olive kernel cake, the press-residue of olives.

The oil extracted from recent cake left from recent, healthy olives contains 2-10% free acids and traces only of oxidised acids. On remaining stored up for a few weeks the same cake yields oil containing 40-70% free acids and a considerable quantity of oxidised acids.

In the study under consideration recent samples of olive kernel cake were preserved for a year, in various conditions and under a continual analytical control of the oil extracted from them by means of petroleum ether. In all the samples, irrespective of preservation conditions, the saponification, iodine and acetyl numbers as well as the refractive index showed no significant deviations. On the other hand, the free acid content showed a continual increase, low with samples preserved at 0°C, moderate with those preserved in antiseptic solutions (e. g. formol 2%, saturated NaCl solutions), and high with samples preserved under atmospheric conditions.

Peroxide content showed a continual increase, low

in antiseptic solutions and high under atmospheric pressure with or without refrigeration.

No oxidised acids, determined by the Fahrion method were detected.

From these results it was therefore proved that enzymatic hydrolysis of oil to free acids and glycerine is the main alteration which takes place in the oil contained in the cake.

In a further series of experiments cake was preserved for 6-12 months, in a desiccator over silica gel as well as in glycerine of various densities.

It was found that in the dry atmosphere of the desiccator the acidity of the oil contained in the cake remains constant over a period of one year and decreases in those samples in which the glycerine formed remains throughout hydrolysis.

In concentrated glycerine there was observed a rebuilding of glycerides with consequent decrease of acidity up to 50% or more. In a 50% glycerine solution, cake, containing oil with 58% free acids, was preserved for a year without any increase of free acidity.

In more dilute solutions a slow increase of free acid content was observed. Increase of temperature favours hydrolysis while the temperature favouring rebuilding of glycerides is about 37° C.

The  $P_H$  of the cake in water is 5,3-5,39, while in glycerine 6,06-6,12. The cake exhibits a strong buffer action. When mixed with olive kernel cake dilute water solutions of HCl and NaOH with  $P_H$  ranging from 3 to 9 all converge to  $P_H=5,30-5,39$  within 24 hours.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Βελτιωμένη μέθοδος έπεξεργασίας του βωξίτου.** Υπό *L. Gillemot*. Aluminium (Budapest) 2, 25 (1950) από *C. A.* 45, 995α (1951).

Ο συγγραφέας περιγράφει μέθοδο έπεξεργασίας βωξιτών πλουσίων εις σίδηρον, διά τής οποίας κατορθούται ή ταυτόχρονος απόληψις σιδήρου και όξειδίου του άργιλλίου. Ο βωξίτης φρύσσεται άρχικώς και έν συνεχεία τή βοήθεια ίσχυρών ήλεκτρομαγνητών χωρίζεται εις δύο μέρη, έκ των όποίων τό έν είναι πλούσιον εις σίδηρον, τό δε άλλο πτωχόν. Τό πλούσιον εις σίδηρον μέρος δύναται νά χρησιμοποιηθή άπ' εϋθείας ως σιδηρομετάλλευμα, πλεονεκτεί δε των συνήθων τοιούτων, καθ' όσον ούδεμία ξήρασις αύτου απαιτείται λόγω τής προηγηθείσης του μαγνητικού διαχωρισμού φρύξεως, ή δε περιεκτικότης του εις σκωριόγωνα συστατικά είναι μικρά. Τό μετάλλευμα τούτο είναι ιδιαίτερος κατάλληλον διά τήν παρασκευήν τεφρών χυτοσιδήρων και χαλύβων διά πλάκας μετασχηματιστών και ράβδους ήλεκτροσυγκολλήσεως. Τό πτωχόν εις σίδηρον μέρος του βωξίτου δύναται νά χρησιμοποιηθή ως πρώτη ύλη διά τήν έξαγωγήν τριοξειδίου του άργιλλίου κατά τήν μέθοδον Bayer.

ΚΩΝ. ΑΛ. ΚΑΜΠΙΤΣΗΣ

**Σύγχρονοι μέθοδοι πρός έξευγενισμόν ξηρανομένων έλαίων.** Ίσομερισθέντα έλαια. Υπό *J. Baltes*, Fette und Seifen 52, 462 (1950).

Ο συγγραφέας περιγράφει τας δυναμένας νά εφαρμοσθώσιν εις τήν βιομηχανίαν μεθόδους πρός έξευγενισμόν ξηρανομένων έλαίων. Ο έξευγενισμός συνίσταται εις τήν μετατροπήν μεμονωμένων διπλών δεσμών εις σύστημα συζυγιακών τοιούτων. Τρεις τρόποι εργασίας είναι δυνατοί: 1) Άλκαλικός ίσομερισμός, 2) Καταλυτικός ίσομερισμός και 3) Χλωριωτικός ίσομερισμός. Έκ των τριών τρόπων ό μάλλον έν χρήσει είναι ό άλκαλικός ίσομερισμός. Πρός επίτευξιν τής μεγίστης δυνατής περιεκτικότητος εις όξέα με συζυγιακούς διπλους δεσμούς δύναται νά προτιμηθή ό χλωριωτικός ίσομερισμός.

ΚΩΝ. ΑΛ. ΚΑΜΠΙΤΣΗΣ

**Υπαρξίς καρκινογόνου ούσιαις εις τό υπερθερμανθέν λίπος.** Υπό *A. Lane, D. Blickenstaff* και *A. C. Ivy*. Cancer 1044 (1950) από *C. A.* 45, 1681/h (1951).

Έκ πειραμάτων επί άρουραίων, οι όποιοι έτρέφοντο επί μακρόν χρονικόν διάστημα (μέχρι δύο έτών) με λίπος, τό όποιον διά θερμάνσεως επί 30' εις 350° είχεν άποκτήσει καστανόν χρώμα, συνάγεται ή ύπαρξίς καρκινογόνου ούσιαις εις τοιούτον λίπος. Έπί ποσοστού 37% έκ των πειραματοζώων παρετηρήθησαν καρκινώδη έλκη εις τόν στόμαχον, έναντι ποσοστού όμοίας

προσβολής 5,7% επί ζώων τραφέντων με σύνθετες λίπος. Όμοίως και δι' έξακολουθητικών ύποδορειών ένέσεων μικρών ποσοτήτων υπερθερμανθέντος λίπους ένεφανίσθησαν επί τριών έκ των χρησιμοποιηθέντων 31 πειραματοζώων σαρκώματα, ένώ όλα τά πρός σύγκρισιν χρησιμοποιηθέντα ζώα, επί των όποίων δέν έγέγοντο ένέσεις, παρέμειναν ύγιή.

ΚΩΝ. ΑΛ. ΚΑΜΠΙΤΣΗΣ

**Προσδιορισμός όλικού χλωρίου εις άνόργανα άλατα.** Υπό *William A. James* και *Richard E. Belser*, Anal. Chem. 23, 1037-38 (1951).

Αί έν χρήσει μέθοδοι διά τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν του όλικού χλωρίου εις μίγματα περιέχοντα αυτό υπό μορφήν χλωριούχων, χλωρικών και υπερχλωρικών άλάτων, παρουσίας κυανιούχων και θειοκυανιούχων ίόντων, έμφανίζουσι πλείστας δυσχερείας. Πρός παράκαμψιν αύτων οι έρευνηται εισήγαγον νέαν μέθοδον άμέσου προσδιορισμού του όλικού χλωρίου. Κατ' αύτήν συντελείται έντός μικροσκαφιδίου, τοποθετημένου έντός ειδικής συσκευής (Standard organic Carbon-hydrogen train), σύντηξις τής πρός εξέτασιν ούσιαις μετά μίγματος όξίνου θειικού καλίου και ύπεροξειδίου του μαγγανίου. Τό έλευθερούμενον χλώριον άντιδρά μετά μίγματος άνθρακικού νατρίου και ύπεροξειδίου του ύδρογόνου, τό όποιον μετά τό πέρας τής αντιδράσεως τιτλοδοτείται διά 0,01 N διαλύματος νιτρικού άργύρου. Ο κατωτέρω πίναξ δεικνύει σχεδόν πλήρη ταυτότητα άποτελεσμάτων μεταξύ ύπαρχοντος και εύρεθέντος χλωρίου εις χημικώς καθαρά άλατα καθώς και εις αναλυθέν δείγμα.

Υπαρχόν χλώριον Εύρεθέν χλώριον

	mg	mg
Χλωριούχον νάτριον	10,65	10,58
Χλωριούχον νάτριον	4,61	4,59
Χλωριούχον νάτριον+KSCN+KCN	3,01	3,01
Χλωριούχον νάτριον+KSCN+KCN	4,75	4,76
Υπερχλωρικών κάλιον	2,70	2,71
Υπερχλωρικών κάλιον	2,83	2,84
Χλωρικών κάλιον	2,21	2,28
Χλωρικών κάλιον	3,68	3,70
Δείγμα	7,35%	7,31%

Α. Σ. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Προσδιορισμός τής περιεκτικότητος εις οινόπνευμα και εκχύλισμα ξηρών οίνων εκ τιμής διαθλάσεως εις 20° και τής πυκνότητος του οΐου γ.λ. 20°.**

Υπό *P. Böhrringer*, Z. Lebensmittel - Unters. u. Forsch. 93, 65-75 (1951).

Δι' έξετάσεως άνω των 100 δειγμάτων έρυθρών και

λευκών οίνων εξηκριβώθη ότι μεταξύ των τιμών διαθλάσεως εις 20°C ενός οίνου και του ληφθέντος αποστάγματός του ή του έκχυλισματός του υπάρχει άμεσος σχέσις. Αναλόγως πρὸς τὸν τύπον  $T_{\text{αβ}} = T_{\text{α}} + 14,5 - T_{\text{αβ}}$  όπου 14,5 εἶναι ἡ τιμὴ διαθλάσεως τοῦ ὕδατος εἰς 20°C. Ἡ σχέσις αὕτη ἰσχύει πρακτικῶς δι' οἴνους τῶν ὁποίων ἡ τιμὴ διαθλάσεως δὲν ὑπερβαίνει τὸ 45 τῆς κλίμακος τοῦ διαθλασιμέτρου. Ἐπειδὴ οἱ κανονικοὶ οἴνοι δὲν ἔχουν περισσότερον τῶν 120 γρ. κατὰ λίτρον οἰνόπνευμα, διὰ τοῦτο ἡ ἠξυμένη τιμὴ διαθλάσεως ἐνὸς οἴνου δὲν πρέπει νὰ ἀποδοθῆ εἰς τὴν περιεκτικότητά εἰς οἰνόπνευμα, ἀλλὰ εἰς περιεκτικότητα εἰς ἀζύμωτον σάκχαρον.

Βάσει ὀρισμένων θεωρητικῶν σκέψεων καὶ δεδομένων ὁ συγγραφεὺς κατέληξεν εἰς τὴν διατύπωσιν τύπου διὰ τὴν εὔρεσιν τῆς περιεκτικότητος εἰς ἀλκοόλην καὶ ἐκχύλισμα ἐκ τῆς τιμῆς διαθλάσεως εἰς 20°C καὶ τῆς

$$\text{πυκνότητος } \gamma_{\frac{20}{20}} \text{ τοῦ οἴνου.}$$

Οἱ τύποι οὗτοι εἶναι:

α) *Διὰ τὸ οἰνόπνευμα:*

$$Ag/l = 2872,8 + 3,17 \cdot \gamma_{\frac{20}{20}} - 2924 \cdot \gamma_{\frac{20}{20}} \text{ ὅπου } Ag/l \text{ εἶναι}$$

τὰ γραμμάρια ἀλκοόλης κατὰ λίτρον τοῦ ἐξαισθέντος οἴνου, τὸ  $T_{\text{αβ}}$  ἡ τιμὴ διαθλάσεως τοῦ οἴνου εἰς 20°C καὶ  $\gamma_{\frac{20}{20}}$  ἡ πυκνότης τοῦ οἴνου εἰς 20°C.

Ἡ τιμὴ διαθλάσεως  $T_{\text{αβ}}$  τοῦ οἴνου εὔρεται διὰ καταδυτικῶν διαθλασιμέτρου εἰς 20°C καὶ ἡ τιμὴ  $\gamma_{\frac{20}{20}}$  πυκνομετρικῶς.

β) *Διὰ τὸ ἐκχύλισμα:*

$$Eg/l = 1,19 \cdot T_{\text{αβ}} + 1403,5 \cdot \gamma_{\frac{20}{20}} - 1418,20 \text{ ὅπου } Eg/l$$

εἶναι τὰ γραμ. ἐκχύλισματος κατὰ λίτρον τοῦ οἴνου. Βάσει τῶν τύπων τούτων ὁ συγγραφεὺς παραθέτει πίνακα διὰ τὴν ἄμεσον εὔρεσιν τοῦ οἰνοπνεύματος ἐκ τῆς τιμῆς διαθλάσεως καὶ τῆς πυκνότητος τοῦ οἴνου.

Ξ. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

**Διατήρησις χυμῶν φρούτων με ὀλιγότερον SO<sub>2</sub>.** Ὑπὸ *K. Vas* καὶ *M. Jurgan*, Food Manufact. 24, 414-16 (1949). Περίληψις ληφθεῖσα ἀπὸ *Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch.* 92, 151 (1951).

Εἰς ὕδατικά διαλύματα SO<sub>2</sub> ἐμφανίζονται ἰόντα HSO<sub>3</sub>' καὶ SO<sub>3</sub>' ἐπὶ πλέον δὲ καὶ μὴ διστάμενον H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, τῶν ὁποίων αἱ πυκνότητες ὑπολογίζονται ἐν συνάρτησιν μετὰ τὸ P<sub>H</sub> κατὰ Michaelis ἀπὸ τὴν τιμὴν τῆς πρώτης καὶ δευτέρας σταθερᾶς K<sub>1</sub>=1,7X10<sup>-3</sup> καὶ K<sub>2</sub>=5X10<sup>-6</sup>. Ἀπὸ τὰς καμπύλας ἰονισμοῦ ἐμφαίνεται ὅτι μικραὶ μεταβολαὶ τοῦ P<sub>H</sub> ἐπιφέρουν αἰσθητὴν μεταβολὴν τοῦ μὴ ἐν διαστάσει ποσοῦ τοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Ἐὰν ἡ δραστηκότης τοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ἀποδοθῆ εἰς τὰ μὴ ἐν διαστάσει μόρια, ὅπως ὀμιλοῦν αἱ ἐργασίαι τῶν Cruess, Richter καὶ Crish [Hilgardia 6, 295 (1931)] καὶ Rahn καὶ Kohn [Ind. Eng. Chemistry 36, 185 (1944)] τότε πρέπει μικρὰ δόξινις τῶν χυμῶν, π.χ. ἀπὸ P<sub>H</sub> 3,40 εἰς P<sub>H</sub> 2,90 νὰ ὑποβιβάζη σημαντικῶς τὴν ἀπαιτουμένην πρὸς διατήρησιν τῶν χυμῶν πυκνότητα τοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Αἱ δοκιμαὶ τῶν συγγραφέων ἐπιβεβαιοῦν τὴν ὑπόθεσιν αὐτὴν καὶ ἀπέδειξαν ὅτι ἡ βακτηριοκτόνος δράσις ὀφείλεται εἰς τὰ μὴ ἐν διαστάσει μόρια τοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Ἡ ἀπλῆ μόνον ἐλάττωσις τοῦ P<sub>H</sub> ἐνέχει ἐπουσιώδη σημασίαν. Τὸ ἐξῆς παράδειγμα εἰς ἀραιωθέντα χυμὸν πορτοκαλίων (1:5) δεικνύει πόσον SO<sub>2</sub> εἶναι ἀναγκαῖον εἰς διάφορα P<sub>H</sub> διὰ νὰ ἐπιτευχθῆ σποριοκτόνος πυκνότης 0,4 mg% H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

P <sub>H</sub>	Μὴ ἐν διαστάσει μέρος τοῦ H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ἐκ τοῦ ἐλευθέρου H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Ἀπαιτούμενον συνολικὸν ποσὸν * H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> εἰς mg% /o	Ἀπαιτούμενον ποσὸν ὀξέος (g/100 κ.ε.) διὰ νὰ ὑποβιβασθῆ τὸ P <sub>H</sub> τοῦ χυμοῦ ἀπὸ 3,4 εἰς τὴν δοθείσαν τιμὴν		
			HCl	Τρυγικὸν ὀξύ	Κιτρικὸν ὀξύ
3,44	2,05	39,0		0	0
3,04	5,05	16,0	0,07	0,4	0,7
2,74	9,60	8,3	0,17	1,1	1,8
2,44	17,60	4,5	0,18	2,3	4,0

\* Μετὰ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ 50% τοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> εὔρεται χημικῶς δεσμευμένον.

Ξ. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

**Ἄμεσος προσδιορισμὸς τῆς πτητικῆς ὀξύτητος εἰς οἴνους περιέχοντας ἀνυδρίτην θειώδους ὀξέος.** Ὑπὸ *Mario Procopio*. Riv. Viticolt. Enol. 3, 59-64 καὶ 92-98 (1950) Περίλ. ληφθεῖσα ἀπὸ *Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch.* 93, σελ. 110 (1951).

Τὰ παρουσιαζόμενα σφάλματα κατὰ τὸν ἄμεσον προσδιορισμὸν τῆς πτητικῆς ὀξύτητος ὀφειλόμενα εἰς τὴν μεγαλύτεραν πτητικότητα τοῦ θειώδους ὀξέος ἐναντι τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος ἐξαρτῶνται: 1) ἀπὸ τὴν περιεκτικότητα εἰς θειώδες ὀξύ τοῦ οἴνου 2) ἀπὸ τὸν τρόπον ἀποστάξεως καὶ 3) ἀπὸ τὴν σύστασιν τοῦ οἴνου. Τὰ παρουσιαζόμενα σφάλματα εἰς τὰς μεθόδους κατὰ τὰς ὁποίας γίνεται μερικὴ ἀπόσταξις δὲν εἶναι τόσο μεγάλα ὅσον εἰς τὰς βασιζόμενας εἰς τὴν πλήρη ἀπόσταξιν. Κατὰ τὴν προτεινομένην μέθοδον ὑποδεικνύονται: 1) Ἀπόσταξις τοῦ οἴνου μέχρι τοῦ ἡμίσεος τοῦ ὄγκου. Κατ' αὐτὴν ἀποστάζεται σχεδὸν ὅλον τὸ θειώδες ὀξύ καὶ 33% τῆς πτητικῆς ὀξύτητος. 2) Ὅγκομῆτρσις τοῦ ἀποστάγματος μετὰ ἀλκαλί (ἡ ληφθεῖσα τιμὴ εἶναι φυσικὰ εἰς θειωμένους οἴνους ἐσφαλμένη, ἐνῶ εἰς ἐλευθέρους SO<sub>2</sub> δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ὀρθῶς). 3) Εἰς τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως προστίθεται ὕδωρ μέχρι τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου καὶ ὑποβάλλεται ἐκ νέου εἰς ἀπόσταξιν ὅποτε εἰς τὸ ἀπόσταγμα εὔρισκονται πάλιν τὰ 33% τῶν πτητικῶν ὀργανικῶν ὀξέων καὶ τὰ τελευτάτα ἴχνη τοῦ SO<sub>2</sub>. 4) Ὅγκομῆτρσις τοῦ ἀποστάγματος αὐτοῦ μετὰ ἀλκαλί, ἡ ὁποία καὶ δίδει τὴν βᾶσιν διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν πτητικῶν ὀξέων. 5) Ἡ περιεκτικότης εἰς SO<sub>2</sub> δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἀπὸ τὴν διαφορὰν τῆς πρώτης καὶ τῆς δευτέρας ὄγκομετρήσεως.

Ξ. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

**Προσδιορισμὸς τῆς τέφρας τοῦ ἄρτου** ὑπὸ *Rob. Intontini* καὶ *Dante Renzi*. Rend. Ist. Sup. Sanità 12, 382-91 (1949). Περίληψις ληφθεῖσα ἀπὸ *Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch.* 93, 97 (1951).

5 γρ. ξηροῦ καὶ τριμμένου ἄρτου πυροῦνται εἰς κλίβανον ἐπὶ 6 ὥρας εἰς 550°-560°. Ἡ τέφρα ζυγίζεται, παραλαμβάνεται μετὰ ὕδωρ εἰς ὄξιον προσετέθη νιτρικὸν ὀξύ, προστίθεται περίσσεια N<sub>10</sub>AgNO<sub>3</sub>, θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμούτρον ἐπὶ τινα λεπτὰ καὶ μετὰ τὴν ψύξιν ὄγκομετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου. Οὕτω προσδιορίζεται ἡ περιεκτικότης εἰς χλωρίον τῆς τέφρας. Παραλλήλως λαμβάνονται 2 γραμ. ξηροῦ καὶ τριμμένου ἄρτου, προστίθενται 100 κ.ε. περίπου ὕδατος, 5 κ.ε. πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ καὶ περίσσεια διαλύματος N<sub>10</sub> νιτρικοῦ ἀργύρου. Μετὰ σύντομον βρασμὸν ὄγκομετρεῖται, ἀφ' οὗ τὸ διάλυμα ψυχθῆ, ἡ περίσσεια τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου. Οὕτω λαμβάνεται ἡ περιεχομένη εἰς τὸν ἄρτον ποσότης τοῦ χλωριούχου νατρίου. Ἡ διαφορὰ τῶν δύο ἀριθμῶν δίδει τὴν ποσότητα τοῦ χλωρίου, ἡ ὁποία ἀπωλέσθη κατὰ τὴν ἀποτέφρωσιν καὶ ἡ ὁποία προστίθεται εἰς τὸ βᾶρος τῆς τέφρας. Ἐὰν ἀφαιρεθῆ ἡ ποσότης τοῦ χλωριούχου νατρίου τοῦ ἄρ-

του από το άθροισμα του, λαμβάνεται τότε η έλευθερά άλατος τέφρα. Εάν γίνη παραδεκτόν ότι διά τέσσαρα άτομα χλωρίου, τα όποια άπωλέσθησαν κατά την άποτέφρωσιν, προστίθεται έν άτομον όξυγόνου, τότε πρέπει τό ληφθέν άποτέλεσμα νά διορθωθή δι' άφαιρέσεως έκ τής ληφθείσης τιμής του γινομένου, τό όποιον λαμβάνεται όταν πολλαπλασιασθή τό ποσόν του άπωλεσθέντος κατά την άποτέφρωσιν Χλωρίου επί 2,24.

### Ε. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

**Ταχεία δοκιμή τής ποιότητας του γλυκέος άραβοσίτου.** Υπό *Kenneth Williams, El. Mc Comb* και *Bar. Washauer. Food Ind. 22, 458-59 (1950)*. Περιλήψις ληφθείσα από τό *Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 92, 136 (1951)*.

Η ταχεία αυτή δοκιμή βασίζεται επί μιās νέας μεθόδου προσδιορισμού του ύδατος, κατά την όποιαν λαμβάνονται άποτέλεσματα έντός 10 λεπτών και τά όποια συμφωνούν με τά λαμβανόμενα διά τής μεθόδου του κενού. Η μέθοδος βασίζεται επί τής αντίδράσεως του ύδατος επί του άνθρακασβεστίου. Ένώ εις τās παλαιότερας μεθόδους τό αναπτυσσόμενον άκετυλένιον μετρείται όγκομετρικώς, κατ' αυτήν την μέθοδον άπομακρύνεται τοϋτο. Τό βάρος και μετά την άνάπτυξιν του άερίου άνταποκρίνεται πρὸς την περιεκτικότητα εις ύδωρ. Η πρόσ εξέτασιν ούσια αλέθεται, κοσκινίζεται διά κοσκίνου 20 βροχίδων και λαμβάνεται ποσότης 1,5-2,5 γρ. εις φιάλην *Erlenmeyer* (125 κ.έ.) εις την όποιαν προσετέθησαν προηγούμενως 5 γρ. NaCl (χημικώς καθαρόν) και ράβδος ύάλινος. Μετά καλήν άνάμιξιν προστίθενται 5 γρ. CaC<sub>2</sub> (κοσκινισμένον διά κοσκίνου 35 βροχίδων και συγκρατηθέν εις κόσκινον 60 βροχίδων). Αναμιγνύεται ταχέως τό όλον καλώς όποτε η φιάλη *Erlenmeyer* κρατείται εις ήμιοριζοντίαν θέσιν διά νά συγκρατήσῃ εις τά τοιχώματά της τό ύδωρ συμπυκνώσεως. Εϋθύς ως η μάζα ξηρανθή αφίεται νά ψυχθῆ και μετά 10 λεπτά ζυγίζεται. Από την άπώλειαν βάρους διά πολλαπλασιασμού επί 1,38 και διαίρεσεως διά του βάρους, ύπολογίζεται η έκατοστιαία περιεκτικότης εις ύδωρ. Εις ούσιας αί όποιαί αναμιγνύονται δυσκόλως προστίθεται μετρηθείσα ποσότης ύδατος διά τόν καλλίτερον διαμοιρασμόν. Η μέθοδος δύναται νά θεωρηθῆ κατάλληλος και διά τόν τυρόν.

### Ε. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

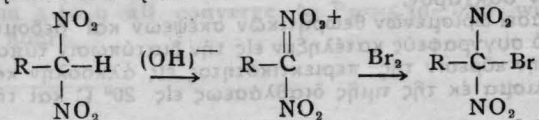
**Ο σχηματισμός τής γηϊνης άτμοσφαιρας.** Υπό *H. S. Jones, Science Progress 38, 417 (1950)* από *C. A. 44, 8176/f (1950)*.

Κατά την ύπόθεσιν του συγγραφέως η γη κατά τό πρῶτον στάδιον του σχηματισμού της, ότε η θερμοκρασία της διετηρείτο άκόμη λιαν ύψηλή, περιβάλλετο από άτμόσφαιραν διάφορον τής σημερινής. Τής άτμοσφαιρας ταύτης τά έλαφρότερα συστατικά έξηφανίσθησαν έντελώς με την πάροδον του χρόνου. Ός ύπολείμματα τής πρωτογενούς άτμοσφαιρας δέον νά θεωρηθούν αί μικραί ποσότητες των εύγενών άερίων, τά όποια εύρίσκονται εισέτι εις τόν άέρα, τά άέρια των πετρελαιοπηγών και έγκεκλεισμένα έντός πετρωμάτων. Η σημερινή άτμόσφαιρα είναι κατά την έν λόγω ύπόθεσιν δευτερογενούς προελεύσεως, ό δε σχηματισμός της δέον ν' άποδοθῆ εις πλουτωνείους διαταραχάς, έπισυμβάσας εις παλαιότερους γεωλογικούς αιώνας. Αί διαταραχαί αυτα προεκάλεσαν την άμεσον άποδέσμευσιν ύδρατιμῶν, CO<sub>2</sub> και άζώτου, ένῶ τό όξυγόνον έσχηματίσθη έμμέσως διά του φωτοχημικού μετασχηματισμού του CO<sub>2</sub> τῆς βοθηείας των φυτών. Από τής έποχῆς των νεωτέρων γεωλογικών αιώνων μέχρι σήμερα η άτμόσφαιρα μικράς μόνον διακυμάνσεις τής συνθέσεως της ύπέστη.

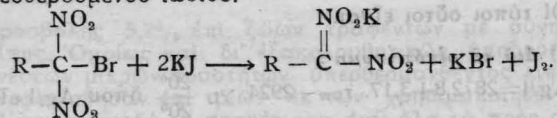
### Κ. Α. ΚΑΜΠΙΤΣΗΣ

**Ποσοτικός προσδιορισμός βρωμίου εις έμάδας βρωμοδινιτρομεθυλίου.** Υπό *Karl Klager, (Aerojet Engineering Corp., Azusa, Calif.)* έκ του *Anal. Chem., 23, 534 (1951)*.

Αί ένώσεις με τελικās δινιτρομεθυλικās ομάδας βρωμιούνται εύκόλως εις άλκοολικόν περιβάλλον εις τά αντίστοιχα βρωμοδινιτροπαραγωγα. Έπειδή δε τά παραγωγα αυτα παρασκευάζονται και καθαιρονται εύκόλως, ό προσδιορισμός του άλογόνου εις τās ένώσεις αυτας, παρέχει μιαν πρόσφορον μέθοδον διά τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν των τελικῶν (άκραιων) δινιτρομεθυλικῶν ομάδων :



Ο προσδιορισμός του άλογόνου έπιτελείται δι' όγκομετρήσεως του δι' έπίδράσεως ιωδιούχου καλίου έλευθερουμένου ιωδίου.



Η αντίδρασις βαινει ποσοτικώς και η ποσότης του έλευθερουμένου ιωδίου άντιστοιχεί εις την εις τό μόριον ύπάρχουσαν θεωρητικήν ποσότητα βρωμίου, συμφώνως πρὸς την άνωτέρω έξίσωσιν.

Η επί τοίς εκατόν ποσότης του βρωμίου παρέχεται ύπό του τύπου :

$$\frac{79,92 \times \text{N} \times \text{V}}{2 \times 10 \times \text{W}}$$

όπου: V=cm<sup>3</sup> θειοθειικού νατρίου

N=κανονικότης διαλύματος θειοθειικού νατρίου

W=βάρος ούσιας εις gr.

Δι' άντικαταστάσεως του αριθμού 79,92, έκφράζοντος τό ατομικόν βάρος του βρωμίου, διά του 105,04, παρέχεται η επί τοίς εκατόν ποσότης τής τελικής δινιτρομεθυλικής ομάδος τής ύπό έλεγχον όργανικής ένώσεως.

Ο κατωτέρω πίναξ παρέχει άποτέλεσματα ληφθέντα πειραματικώς και θεωρητικώς.

Ένωσις	% Br Υπολ.	% Br Εύρ.	% δινιτρομεθυλική ομάς	
			Υπολ.	Εύρ.
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	29,49	29,58	38,75	38,88
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	31,10	31,06	40,87	40,83
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ \text{Br}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$	37,17	36,85	48,86	48,43

### Γενικός τρόπος εργασίας.

Έντός 25 cm<sup>3</sup> μεθυλικής άλκοόλης διαλύομεν 0,2-0,3 gr βρωμοδινιτροπαραγωγου. Προσθέτομεν διά μιās 2g ιωδιούχου καλίου, άραιούομεν μετά πάροδον όλίγων δευτερολέπτων με 25 cm<sup>3</sup> ύδατος και όγκομετρούομεν τό έλευθερωθέν ιώδιον με διάλυμα 0,1 N θειοθειικού νατρίου χρησιμοποιούντες δείκτην άμόλου.

### Α. Σ. ΑΝΔΡΕΟΥ