

# ΧΗΜΙΚΑΙ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΑΙ ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ

## ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ

ΣΠΥΡ. Δ. ΓΑΛΑΝΟΥ, Καθηγητοῦ καὶ Διευθυντοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Χημείας τῶν Τροφίμων ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν.

### Α' ΦΥΣΙΚΑΙ ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ

Τὰ λίπη καὶ ἔλαια τὰ προερχόμενα τόσον ἐκ τοῦ ζωϊκοῦ βασιλείου ὅσον καὶ ἐκ τοῦ φυτικοῦ ὑφίστανται διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτός, τοῦ ἀέρος καὶ τοῦ ὕδατος διαφόρους ἀλλοιώσεις. Αἱ ἀλλοιώσεις αὗται ἐμφανίζονται ἰσχυρότερον εἰς τὰ λίπη καὶ ἔλαια τὰ περιέχοντα σχετικῶς μεγαλυτέραν ποσότητα ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων.

Ἐνῶ εἰς τὰ καθαρὰ λίπη καὶ ἔλαια αἱ ἀλλοιώσεις ἐπιτελοῦνται ὑπὸ τοῦ φωτός, τοῦ ἀέρος καὶ τοῦ ὕδατος ἄνευ τῆς συμπράξεως μικροοργανισμῶν, εἰς τοὺς πλουσίους εἰς λίπη ζωϊκοὺς καὶ φυτικοὺς ἰστούς, ὡς καὶ εἰς τὰ λιπαρὰ μείγματα (νωπὸν βούτυρον, μαργαρίνη κ.λ.) τὰ περιέχοντα πλὴν τοῦ λίπους ἐπίσης ἄζωτούχους ὕλας καὶ ὕδατάνθρακας, ὡς καὶ μεγαλυτέρας ποσότητας ὕδατος ἀναπτύσσονται καὶ διάφοροι μικροοργανισμοὶ οἵτινες εὐρίσκοντες εὐνοϊκὸν θρεπτικὸν ἔδαφος προκαλοῦν, ἐντατικῶς πολλαπλασιάζομενοι, τὸν σχηματισμὸν δυσαρέστου ὀσμῆς καὶ γεύσεως ὑλῶν, συνεπιφέροντες οὕτω τὴν ἀποσύνθεσιν τῶν τοιούτων πλουσίων εἰς λίπος ἰστῶν καὶ λιπαρῶν μειγμάτων.

Περαιτέρω εἰς τοὺς πλουσίους εἰς λιπαρὰς ὕλας ἰστούς τοῦ ζωϊκοῦ καὶ φυτικοῦ βασιλείου ἐμφανίζονται διασπάσεις τῆς λιπαρᾶς ὕλης εἰς γλυκερίνην καὶ λιπαρὰ ὀξέα ὀφειλόμενα εἰς τὴν δρασιν ἐνζύμων (φυραμάτων), ὡς εἶναι λ.χ. τὰ λιπολυτικὰ ἐνζυμα (λιπάσαι) τῶν φυτικῶν σπερμάτων καὶ τῶν ζωϊκῶν ἰστῶν.

#### 1. Ὁξειδώσεις τῶν λιπῶν ὑπὸ τοῦ ἀέρος, τοῦ φωτός καὶ τοῦ ὕδατος.

Ἡ ὀξειδωσις εἰς τὰ διάφορα λίπη καὶ ἔλαια βαίνει διαφόρως ἐξαρτωμένη ἐκ τοῦ εἴδους τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων. Εἰς τὰ λίπη τὰ ὅποια περιέχουν ἐκ τῶν ἀκορέστων ὀξέων κυρίως ἐλαϊκὸν ὀξύ ηἰ ὀξειδωσις ἐκδηλοῦται ὡς διάσπασις τῶν ἀκορέστων ὀξέων σχηματιζομένων δυσαρέστου ὀσμῆς καὶ γεύσεως ὑλῶν (τάγγισις), ἐνῶ εἰς τὰ ἔλαια τὰ ὅποια περιέχουν μεγαλυτέρας ποσότητας ἔτι μᾶλλον ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων, καὶ ἰδίως *λινελαϊκοῦ*, *λινολενικοῦ* καὶ *ἐλαιοκοκικοῦ ὀξέος* ἡ ὀξειδωσις τῶν ὀξέων τούτων συνοδεύεται καὶ ὑπὸ στερεοποιήσεως τοῦ ἐλαίου καὶ διὰ τὸν λόγον τοῦτον τὰ ἔλαια ταῦτα καλοῦνται *ξηραινόμενα ἔλαια*. Ἀμφότεραι αἱ ὀξειδώσεις αὗται κατὰ τὴν χημικὴν αὐτῶν πορείαν εἶναι ἀνάλογοι, τὰ τελικὰ ὁμῶς προϊόντα αὐτῶν εἶναι λίαν διάφορα.

## α) Τάγγις τῶν λιπῶν.

Τὸ φαινόμενον τῆς ταγγίσεως τῶν λιπῶν ἀναγνωρίζομενον ἐκ τῆς ἰδιαζούσης δυσαρέστου ὀσμῆς καὶ γεύσεως εἶναι γενικῶς γνωστὸν, ὡς ἐπίσης εἶναι γνωστὸν ὅτι ἡ τάγγις ἀϋξάνεται κατὰ τὴν παλαιώσιν τοῦ λίπους.

Περὶ τῆς αἰτίας τῆς ἀλλοιώσεως αὐτῆς ἐπὶ μακρὸν αἰ γνῶμαι διίσταντο, διότι ἐνῶ οἱ μὲν ἀπέδιδον αὐτὴν εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος, ἄλλοι ἐθεώρουν αὐτὴν ὡς ἐνζυμοτικὴν δρασιν καὶ βραδύτερον ὡς ὑπὸ βακτηρίων προκαλουμένην ἀλλοίωσιν. Σήμερον γίνεται σαφῆς διάκρισις μεταξὺ τῆς ταγγίσεως τῶν καθαρῶν λιπῶν τῆς ὀφειλομένης εἰς ὀξειδῶσιν τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτός, τοῦ ἀέρος καὶ τοῦ ὕδατος καὶ τῆς ἀλλοιώσεως τῶν φυτικῶν ἰσίων καὶ τῶν λιπαρῶν μειγμάτων τῆς προκαλουμένης ὑπὸ βακτηρίων καὶ εὐρωτομυκήτων, ἧτις εἰς λίπη τινα δύναται ἐκδηλωθῆ ὡς εἶδος τι ταγγίσεως (κετονικὴ τάγγις).

Κατ' ἀρχὰς θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὴν ὀξειδῶσιν τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων τὴν προκαλουμένην ὑπὸ τοῦ φωτός, τοῦ ἀέρος καὶ τοῦ ὕδατος, περὶ τῆς κετονικῆς δὲ ταγγίσεως ὁ λόγος ἔσεται βραδύτερον.

Ὡς αἰτία τῆς ταγγίσεως τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων θεωρεῖται ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἀέρος καὶ τοῦ ὕδατος (ὡς καὶ τοῦ ὑδρατιμούχου ἀέρος) ἐπὶ τῶν γλυκεριδίων τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων ἧτις ἐπιταχύνεται ὑπὸ τοῦ φωτός. Δι' ἐργασιῶν τῶν ἔχει ὑποδειχθῆ ὅτι δύναται νὰ ἐμφανισθῆ τάγγις ἐπίσης καὶ ἄνευ τῆς παρουσίας ὕδατος, διότι παρατηρήθη τοιαύτη καὶ εἰς τελείως διαυγῆ, καλῶς διηθηθέντα λίπη. Ἡ παρατήρησις αὕτη ὁμῶς δὲν εἶνε τελείως ὀρθή, διότι πρῶτον ἀκόμη καὶ τὰ τελείως διαυγῆ διηθηθέντα λίπη, ἐφ' ὅσον δὲν ἔχουν θερμοανθῆ εἰς λίαν ὑψηλὰς θερμοκρασίας, περ ἔχουν πάντοτε ὀλίγον ὕδωρ καὶ δεύτερον ὁ αἴρ περιέχει πάντοτε μεγαλυτέραν ἢ μικροτέραν ποσότητα ὑδρατιμῶν.

Διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἀέρος καὶ τοῦ ὕδατος τὰ λίπη καὶ ἔλαια ὑδρολύονται, μετὰ δὲ τὴν ὑδρολύσιν ἢ καὶ διαρκούσης τῆς ὑδρολύσεως ὀξειδοῦνται τὰ ἀκόρεστα λιπαρὰ ὀξέα καὶ ἡ γλυκερίνη. Ἡ ὀξειδῶσις αὕτη εἶναι τόσον ἰσχυροτέρα ὅσον περισσότερα ἀκόρεστα λιπαρὰ ὀξέα, καὶ μάλιστα τοιαῦτα μετὰ 2 καὶ 3 διπλῶν δεσμῶν, περιέχουν τὰ λίπη καὶ ἔλαια.

Ἐὰν ἐπίσης δύναται νὰ προκληθῆ τάγγις καὶ διὰ μόνης τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτός δὲν ἔχει εἰσέτι πλήρως ἐξακριβωθῆ.

Τὸ ὀξυγόνον μόνον δὲν προκαλεῖ τάγγισιν, αἴρ δὲ ἄνευ ὑγρασίας ἐλαχίστην ἐπιφέρει ἀλλοίωσιν. Κατὰ τοὺς D. Holde, W. Bleyberg καὶ G. Brilles παρέχουν ἐπίσης καὶ διγλυκερίδια τῶν κεκορεσμένων λιπαρῶν ὀξέων καὶ κατόπιν ἐπιδράσεως ὑπεριωδῶν ἀκτίνων τὰς ἀντιδράσεις τῆς ταγγίσεως, οὐχὶ ὁμῶς καὶ τὰ καθαρὰ τριγλυκερίδια.

Διὰ σειρᾶς παλαιότερων ἐρευνῶν ἔχει καθορισθῆ ὅτι εἰς τὰ ταγγὰ λίπη ἐμφανίζονται ἐλεύθερα μὴ πτητικὰ (κεκορεσμένα καὶ ἀκόρεστα, εἰς τὸ ὕδωρ διαλυτὰ καὶ ἀδιάλυτα) καὶ πτητικὰ λιπαρὰ ὀξέα, ὀξυοξέα καὶ πτητικὰ ἀλδεῦδαι καὶ κετόναι.

Γενικῶς εἰς τὰ ταγγὰ λίπη ὑφίσταται ὠρισμένη παραλληλία μεταξὺ τῆς περιεκτικότητος εἰς ἐλεύθερα λιπαρὰ ὀξέα καὶ τοῦ βαθμοῦ τῆς ταγγίσεως, ἐν τούτοις ὁμῶς ὑπάρχουν λίπη μὲ μεγάλην περιεκτικότητα εἰς ἐλεύθερα λιπαρὰ ὀξέα χωρὶς νὰ εἶνε ταγγὰ, καὶ ἐπίσης ὑφίστανται ταγγὰ λίπη μὲ μικρὰν περιεκτικότητα εἰς ἐλεύθερα λιπαρὰ ὀξέα. Ἡ ταγγώδης ὀσμὴ καὶ γεῦσις ὀφείλεται κυρίως εἰς τὴν περιεκτικότητα εἰς ἐλεύθερα πτητικὰ λιπαρὰ ὀξέα καὶ πρωτίστως εἰς τὰς πτητικὰς ἀλδεϋδοειδεῖς ἐνώσεις. Τὴν ἀποψιν ταύτην

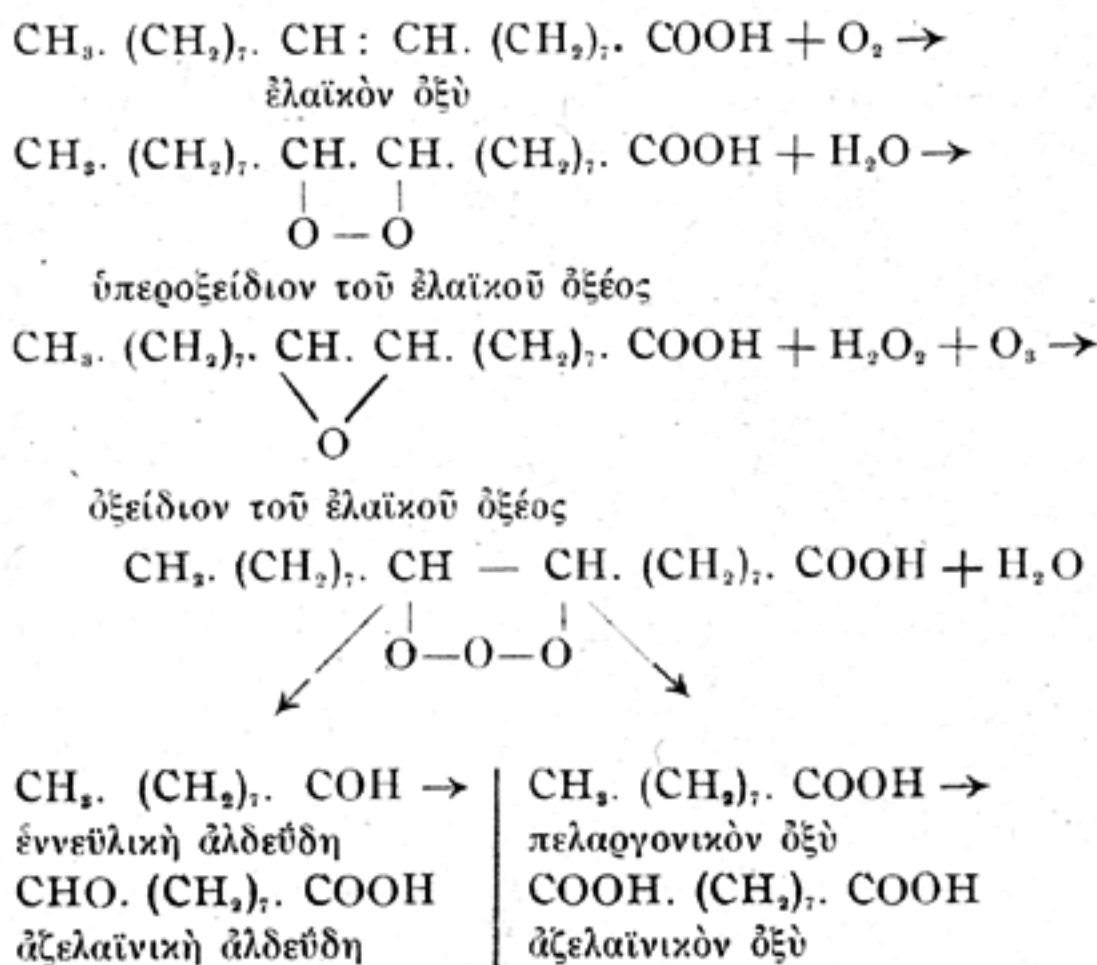
ἐπιβεβαιοῖ ἢ παρατήρησις ὅτι ἡ ταγγώδης ὄσμη καὶ γεῦσις τῶν λιπῶν καθίσταται ἠπιωτέρα κατόπιν θερμάνσεως τῶν ταγγῶν λιπῶν εἰς θερμοκρασίαν μόνον 200°.

Εἰδικώτερον ὡς πρὸς τὸ εἶδος τῶν κατὰ τὴν τάγγισιν προκυπτόντων σωμάτων τὰ συμπεράσματα τῶν μέχρι τοῦδε ἐρευνῶν διίστανται σημαντικῶς. τοῦτο δ' ὀφείλεται κυρίως εἰς τὰς ὑπαρχούσας διαφορὰς μεταξὺ τῶν ἐξετασθέντων λιπῶν καὶ ἐλαίων.

Ὡς πρὸς τὰς χημικὰς δράσεις τὰς ἐπιτελουμένας κατὰ τὴν τάγγισιν τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων σχετικαὶ ἐρευνῶναι ἐγένοντο κατὰ τοὺς νεωτέρους σχετικῶς χρόνους.

Κατὰ τοὺς A. Tschirch καὶ A. Barben ἡ τάγγισις βαίνει ὡς ἑξῆς περίπου: Τὸ ἐλαϊκὸν ὄξυ εἰς τὴν θέσιν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ ὑφίσταται τὴν πρώτην προσβολὴν σχηματιζομένου διὰ προσλήψεως ὀξυγόνου ὑπεροξειδίου, ὅπερ βαθμηδὸν διὰ τῆς ἐπιδράσεως ὕδατος διασπᾶται εἰς ὀξειδίου σχηματιζομένου συγχρόνως ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου καὶ ὄζοντος. Τὸ ὀξειδίου τοῦτο ἀφ' ἑτέρου διὰ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὄζοντος μετατρέπεται εἰς ὄζονίδιον. Τὸ ὄζονίδιον τοῦτο παρουσιάζει ὕδατος διασπᾶται σχηματιζομένων ἀφ' ἑνὸς ἐννευλικῆς ἀλδεύδης, ἐννευλικῆς κετόνης καὶ ἄζελαϊνικῆς ἀλδεύδης καὶ ἀφ' ἑτέρου πελαγονικοῦ ὀξέος καὶ τοῦ ἐκ τούτου σχηματιζομένου ἄζελαϊνικοῦ ὀξέος.

Ἦτοι οἱ Tschirch καὶ Barben παρέχουν τὸ ἀκόλουθον σχῆμα διὰ τὴν τάγγισιν τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος:



Ἀναλόγως βαίνει κατὰ τοὺς Tschirch καὶ Barben ἡ ὀξειδωσις τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων μετὰ πλειόνων διπλῶν δεσμῶν, ἧτοι προκύπτουν καὶ ἐνταῦθα ὀξέα, ἀλδεύδαι καὶ κετόναι μετὰ μικροτέρου ἀριθμοῦ ἀτόμων ἀνθρακος.

Αί άλδεύδαι και αί κετόναι έχουν όσμην και είναι πτητικάι μεθ' ύδροατμών, εκ τούτου δ' εξηγείται ή ιδιάζουσα όσμη των ταγγών λιπών, ή δέ κατά την τάγγισιν των λιπών παρατηρουμένη λεύκανσις όφείλεται εις την επίδρασιν του ύπεροξειδίου του ύδρογόνου.

### β) Αυτόξειδώσις των ξηραινομένων ελαίων.

Τα ξηραινόμενα έλαια τα όποια ως κυρίως τó λινέλαιον και τó ξυλέλαιον χαρακτηρίζονται διά μεγάλης περιεκτικότητας εις ισχυρότερον άκόρεστα λιπαρά όξέα, ως τó λινελαϊκόν, λινολενικόν και έλαιοκοκικόν όξύ, όξειδοϋνται φυσικά διά τής επιδράσεως του φωτός, του άέρος και του ύδατος πολύ ισχυρότερον και ταχύτερον των λιπών και ελαίων των περιεχόντων κυρίως ελαϊκόν όξύ. Συγχρόνως τα έλαια ταϋτα, όταν εύρίσκονται δι' επιχρίσεως εις λεπτήν στιβάδα σκληρύνονται μετατρέπομενα εις στερεάν, διαφανή μάζαν (λινοξύνη), εις την ιδιότητα δ' αυτών τούτων όφείλεται ή τεχνική των χρησιμοποίησις ιδίως προς παρασκευήν ύδατοστεγών επιχρισμάτων και ή σημασία των διά την ζωγραφικήν. Από μακροϋ ήδη είναι γνωστόν ότι ή ξήρανσις του λινελαίου συνοδεύεται υπό σημαντικής προσλήψεως όξυγόνου (μέχρι περίπου 280|ο) και ότι κατ' αυτήν σχηματίζονται όξυοξέα (λινοξυνικά όξέα) και παρατηρείται και πολυμερισμός. Κατ' αυτήν μειοϋνται τα άκόρεστα όξέα (ελάττωσις του άριθμου του ιωδίου) και αυξάνονται τα έλεύθερα όξέα, ή διαλυτότης εις αιθέρα και πετρελαϊκόν αιθέρα έλαττοϋται και τó ειδικόν, ως και τó μοριακόν βάρος αυξάνονται, επίσης δέ τέλος αυξάνονται ή φωτοθλαστικότητα και τó ιξώδες των ελαίων. Διά τής προσλήψεως του όξυγόνου προκύπτουν συγχρόνως πτητικάι υλαι (διοξειδίου του άνθρακος, ύδωρ, όργανικά όξέα, άλδεύδαι). Η όξειδώσις των λιπαρών όξέων του λινελαίου βάνει ταχύτερον αυτοϋ τούτου του λινελαίου. Κατά τον P. Slansky ή ξήρανσις των ξηραινομένων ελαίων συνίσταται εκ δύο δράσεων, ήτοι εξ όξειδώσεως και συγχρόνου συσφαιρώσεως (Κοagulation) καθ' ήν τó κατ' άρχάς ως ύδρόλυμα (Sol) διαλελυμένον προϊόν τής όξειδώσεως και είτα τó όλον έλαιον μεταπίπτει εις την κατάστασιν του πηκτώματος (Gel). Η κατάστασις αυτη προκαλεί την στερεότητα και ελαστικότητα τής λινοξύνης.

Η κατά την αυτόξειδώσιν των ξηραινομένων ελαίων επιτελουμένη χημική δράσις παρά τó γεγονός ότι άπησχόλησε πολλούς έρευνητάς δέν έχει εισέτι πλήρως εξακριβωθή.

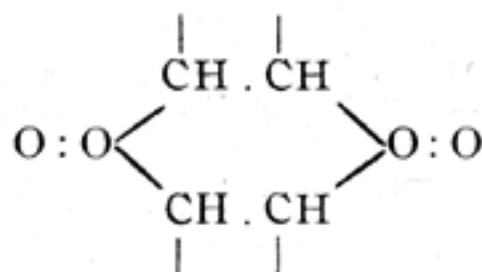
Εκ των σπουδαιοτέρων άπόψεων περι τής χημικής δράσεως κατά την άποξειδώσιν των ξηραινομένων ελαίων είναι αί κατωτέρω :

Ο W. Fahgion όστις πρώτος απέδειξεν ότι κατά την αυτόξειδώσιν σχηματίζονται ύπεροξειδία, διετύπωσε την γνώμην ότι εις τούς διπλοϋς δεσμούς του ξηραινομένου ελαίου αποτίθεται μοριακόν όξυγόνον και ότι αί οϋτως δι' όξυγόνου πεφορτισμέναί ομάδες μεταπίπτουν βαθμηδόν εις μικροτέρου μοριακοϋ βάρους προϊόντα όξειδώσεως και ότι επίσης αποτίθεται άκόμη και άτομικόν όξυγόνον. Την αυτην άποψιν διετύπωσεν επίσης και ό E. Orlow.

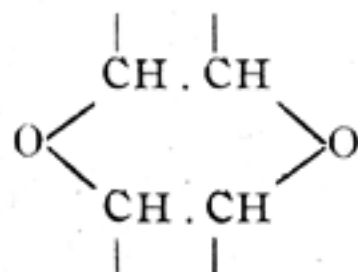
Έτέρα θεωρία περι τής αυτόξειδώσεως διετυπώθη υπό του J. Marcusson. Οϋτος δέχεται ότι δύο μόρια ένός άκορέστου όξέως διά προσλήψεως δύο μορίων όξυγόνου συνενοϋνται εις τούς διπλοϋς δεσμούς και σχηματίζουν



τοιουτοτρόπως διμοριακὸν ὀξειδίου διμοριακοῦ ὀξέος (I), ὅπερ παρέχει τὴν ἀντίδρασιν τοῦ ὑπεροξειδίου



(I)



(II)

Εἶτα δευτερογενῶς ἀποσπᾶται τὸ ἥμισυ τοῦ ὀξυγόνου ἐπερχομένης δ' αὐτοῦ ὀξειδώσεως γειτονικῆς ἠνωμένου πρὸς τὸν ἀνθρακα ἀτόμου ὑδρογόνου πρὸς ὑδροξύλιον καὶ μερικῆς διασπάσεως τῆς ἀνθρακούχου ἀλύσεως σχηματιζομένων μικροτέρου μοριακοῦ βάρους λιπαρῶν ὀξέων ὡς καὶ ἀλδεϋδῶν αἵτινες ἀνευρίσκονται κανονικῶς εἰς ὀξειδωθέντα λίπη. Μετὰ τὴν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον πληρεστέραν ἀπόσπασιν τοῦ ὑπεροξειδοειδῶς ἠνωμένου ὀξυγόνου παραμένουν ἀπλᾶ ὀξειδία (II) τῶν ὁποίων ὁ σκελετὸς εἶναι 1, 4—διοξυγονοῦχος δακτύλιος, ὅστις εἶναι χαρακτηριστικὸς διὰ τὰ ὀξειδωθέντα λιπαρὰ ὀξέα, αἵτινα περιέχουν οὕτω τὸ ὀξυγόνον ὑπὸ τὴν μορφήν καρβοξυλίων, ὑδροξυλίων καὶ κρίκων δακτυλίου. Δι' ἀποσπάσεως ὕδατος ἐκ τῆς καρβοξυλικῆς καὶ ὑδροξυλικῆς ὁμάδος προκύπτουν εὐκόλως λακτόναι, αἵτινες εἶναι κανονικὰ συστατικὰ τῶν ὀξειδωθέντων ὀξέων.

Ἐπὶ τοῦ ζητήματος τοῦ χημισμού τοῦ συνήθως παρὰ τὰς αὐτοξειδώσεις ἐπιτελουμένου *πολυμερισμοῦ*, τὸν ὁποῖον ἐδέχετο ὁ W. Fahrion, ἐγένοντο ἔρευναι ὑπὸ τοῦ Eibner καθ' ἃς ἀπεδείχθη ἡ δυνατότης ἐνδομοριακοῦ πολυμερισμοῦ καὶ γεωμετρικοῦ ἰσομερισμοῦ. Οὕτως εἰς τὸ λινολενικὸν ὀξὺ εἶναι δυνατόν ὅ γεωμετρικῶς ἰσομερεῖς μορφαί.

(*Εἰς τὸ προσεχές*: Ἐνζυμοτική διάσπασις τῶν λιπῶν, τεχνηταὶ ἀλλοιώσεις, σκλήρυνσις (ὑδρογόνωσις) τῶν ἐλαίων, ἀναγωγή τῶν λιπαρῶν ὀξέων πρὸς ἀλκοόλας καὶ ὑδρογονάνθρακας, ὀξείδωσις καὶ πολυμερισμὸς τῶν ἐλαίων).