

ANALIZA ALIMENTELOR

1.4. Analiza grăsimilor alimentare

1.4.1. Grăsimile alimentare.

Grăsimile alimentare sunt produse complexe alcătuite în cea mai mare parte din lipide dar și din alte componente precum apă, substanțe proteice, substanțe minerale.

Clasificare:

După proveniență, grăsimile alimentare se împart în:

- Grăsimi animale: unt, untură, seu
- Grăsimi vegetale: uleiuri de diferite tipuri
- Grăsimi hidrogenate: margarina

Din punct de vedere chimic, grăsimile sunt esteri ai glicerinei cu:

- acizi grași saturați (palmitic, stearic)
- acizi grași mononesaturați (oleic)
- acizi grași polinesaturați (linoleic, linolenic, arahidonic)

Proprietățile grăsimilor depind de natura amestecului de trigliceride și de natura acizilor grași conținuți prin lungimea lanțului de atomi de carbon și prin gradul de nesaturare, fiind influențate direct temperatura de topire grăsimilor, coeficientul de utilitate digestivă și perisabilitatea lor.

Totodată, prezența dublelor legături în structura moleculară a grăsimilor duce la posibilitatea apariției modificărilor structurale datorită izomerilor, putând fi afectate procesele tehnologice (extracția, rafinarea, hidrogenarea).

Formele izomerice diferite de cele naturale, deși sunt metabolizate de către organism, își pot pierde acțiunile inițiale și/sau nu mai pot intra după metabolizare în structura lipidelor de constituție. Aceste izomerizări pot apare nu numai în timpul preparării și condiționării, ci și în timpul stocării și păstrării sub influența a diferiți factori, de la enzime proprii până la cele elaborate de microorganisme contaminante sau a factorilor fizico-chimici.

1.4.2. Determinarea punctului de topire

Proba de grăsime luată în lucru se purifică. Se utilizează 2 capilare de sticlă cu diametrul identic, de cca 1-1,2 mm care se introduc în stratul de grăsime adus în stare lichidă, și se mențin până la obținerea unui strat de cca 1cm lungime. Tuburile se răcesc în apă cu gheață, până la solidificare fermă, apoi se anexează unui termometru cu ajutorul unui inel / elastic de cauciuc astfel încât zona capilarelor umplută cu grăsime să fie în aceeași zonă cu rezervorul termometrului. Ansamblul format se introduce într-un pahar cu apă cu temp de 8°C a cărei temperatură se crește ușor, încet cu un gradient de 2°C/minut, și se asigură o circulație a apei pentru o temperatură uniformă în pahar. Se consideră punctul de topire atunci când coloana de grăsime începe să se ridice în capilar datorită apei care începe să urce prin deschiderea inferioară.

1.4.3. Determinarea indicelui de iod

Indicele de iod reprezintă gradul de nesaturare al uleiurilor și grăsimilor. Se exprimă în grame de iod absorbite la 100 g produs.

Valorile normale ale indicelui de iod pentru diferite tipuri de grăsimi sunt următoarele:

- Ulei de floarea soarelui: $I_i = 119-135$
- Ulei de soia: $I_i = 114-140$
- Ulei de măsline: $I_i = 80-90$
- Grăsimi de porc: $I_i = 43-70$
- Grăsimi de vacă: $I_i = 25,6$

În general, valoarea I_i crește cu gradul de nesaturare al acizilor grași din compoziția grăsimii.

Mod de lucru:

Din masa de grăsime adusă sub formă lichidă (prin încălzire atunci când este nevoie) se elimină apa prin adăugarea de sulfat de sodiu anhidru, apoi masa rămasă se filtrează și se cântărește într-un pahar Erlenmeyer cu sistem de închidere.

Peste proba de grăsime se adaugă 10 ml cloroform și 25 ml reactiv Hanus. Apoi se închide flaconul, se lasă în repaus 15 minute la întuneric agitând la intervale de 2-3 minute. Apoi se adaugă 15 ml KI soluție 10% și se titrează iodul eliberat cu soluție de tiosulfat de sodiu 0,1N mai întâi fără adaos de amidon, apoi în prezență de amidon până la incolor. În paralel se lucrează o soluție martor care nu conține grăsimi.

Reactivi utilizați:

- cloroform
- acid acetic glacial
- acid clorhidric $d=1,19$
- tiosulfat de sodiu 0,1N
- iodură de potasiu soluție 10%
- amidon soluție 1%
- reactiv Hanus: 13g iod se dizolvă în acid acetic glacial, se adaugă 2,8 ml brom și se aduce la 1000 ml cu acid acetic glacial.

Exprimarea rezultatelor:

$$I_i \text{ (g I}_2 \text{ /100 g probă)} = 1,269 \cdot (V - V_1) \cdot N/m$$

unde:

- 1 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N titrează 0,01269 g I
- V - volum tiosulfat folosit la titrare martor
- V_1 - volum tiosulfat folosit la titrare probă
- m – masa probei luată în lucru exprimată în grame
- N – normalitatea soluției de tiosulfat utilizat.

Masa probei de grăsimi luată în lucru este în funcție de tipul de grăsime respectiv în funcție de valoarea cifrei de iod corespunzătoare astfel:

- $I_i < 20$, $m = 1\text{ g}$
- $I_i = 20 - 60$, $m \approx 0,5\text{ g}$
- $I_i = 60 - 100$, $m \approx 0,25\text{ g}$
- $I_i > 100$, $m \approx 0,15\text{ g}$

1.4.4. Determinarea indicelui de saponificare

Mod de lucru :

Se cântărește o probă de cca 2 g grăsime care se aduce în stare lichidă (pentru probele solide) prin topire și se deshidratează cu sulfat de sodiu anhidru, apoi se filtrează.

Se adaugă 25ml sol alcoolică de KOH preparată prin dizolvarea a 35 – 40 g KOH care se spală de carbonați și se dizolvă în 1L alcool 95°, sub răcire.

Proba astfel tratată se supune refluxării timp de 1 oră. Se spală refrigerentul în cateva etape cum ici porțiuni de apă distilată caldă, apoi se răcește balonul de refluxare și se titrează cu sol HCl 0,5N în prezența fenolftaleinei. Concomitent se realizează o probă martor fără grăsime.

Exprimarea rezultatelor :

Se realizează utilizând formula :

$$I_{\text{sap}} = 28,05(V - V_1) / m ; \text{ exprimat în mg KOH/g grăsime}$$

Unde: V = ml HCl 0,5N utilizat la titrare probă martor

V_1 = ml HCl 0,5N utilizat la titrare probă de analizat

m = masa probei de grăsime supuse analizei

28,05 = mg KOH ce corespund la titrarea cu 1 ml HCl 0,5N

1.4.5. Decelarea rănțezirii

Alterarea fizico – chimică a grăsimilor este descrisă prin procesul de rănțezire. Acesta constă în general în hidroliza sau oxidarea grăsimii sub acțiunea oxigenului sau microorganismelor.

Procesul de rănțezire este blocat de prezența antioxidanților naturali sau adăugați voluntar ca aditivi cu rol de conservanți.

Procesul de alterare prin reacții de oxidare este mai pregnant la grăsimile nesaturate, când în lipsa substanțelor antioxidante sau după epuizarea acestora, oxigenul se fixează la dubla legătura, formând diferite tipuri de peroxizi. Cu cât molecula de grăsime conține mai multe duble legături cu atât va fi mai sensibilă la acest proces oxidativ.

Peroxizii formați în acest proces au la rândul lor un puternic caracter oxidant putând astfel determina oxidarea altor compuși precum soluția de KI până la iod liber, reacție ce stă la baza determinării lor cantitative.

Deasemenea din scindarea acestor compuși pot apare produși volatili cu molecule mici, cu structură aldehydică, ex aldehida nonilică, sau malonil aldehida care pot fi ușor identificați. Se mai formează cetone cu 3-9 atomi de C, alcooli, hidroxi sau cetoacizi, etc.

Deși procesul de rănțezire este bine cunoscut, totuși nu există un test chimic precis care să măsoare exact nivelul desfășurării acestui proces.

Câteva din metodele utilizate dar nu extrem de precise sunt

- Determinarea acidității libere
- Reacția Kreiss
- Reacția cu acid tiobarbituric
- Testul cu difenilcarbazidă
- Determinarea indicelui de peroxide
- Determinarea indicelui de culoare.

1.4.5.1. Identificarea aldehidei epihidrinice prin reacția Kreiss

Aldehida epihidrinică se formează prin degradarea oxidativă a moleculelor de acizi grași nesaturați din moleculele grăsimilor. Este un indicator al începutului de rănțezire.

Reactivi

- acid clorhidric, $d=1,19$
- floroglucină, soluție 0,1% în eter etilic

Mod de lucru:

Într-o eprubetă uscată se introduc 2 ml acid clorhidric $d=1,19$ și 2 ml ulei sau grăsime topită (proba de analizat anhidrizată). Se agită timp de 1-2 minute. Se adaugă 2 ml de soluție de floroglicină și se agită din nou. În cazul prezenței aldehidei epihidrinice, amestecul se colorează în roz-roșu.

1.4.5.2. Determinarea indicelui de culoare

Acest test se utilizează pentru stabilirea prin apreciere a procesului de rănțezire.

Principiul metodei :

Se extrage o probă de grăsime în eter de petrol iar soluția obținută se agită puternic cu o soluție de KOH alcoolic 5%. Se lasă apoi câteva minute în repaos pentru separarea fazelor.

Testul se consideră pozitiv dacă în stratul alcoolic alcalin apare o colorație brună.