

4

15 B

W/11/24/4



Anales

DE LA

ASOCIACION DE QUIMICA Y
FARMACIA DEL URUGUAY

(REVISTA)



DIRECCION Y ADMINISTRACION
Avda AGRACIADA 1464 (Piso 14)
MONTEVIDEO (Uruguay)

Contribución al estudio de los aceites de hígado de pescados (Valor Vitamínico "A")

por el Químico Farmacéutico

OTTO S. GONZALEZ CORREA

En una comunicación anterior (1) iniciamos el estudio de los aceites de hígado de pescados del Uruguay, que continuamos con la presente contribución.

— I —

La técnica de la extracción, así como el método general de trabajo es el mismo propuesto, y operando en iguales condiciones pudimos estudiar algunas especies (Pescadilla (gén, *Cynoscion*), y Pez Gallo (gén *Challorhynchus*)), y completar los estudios ya iniciados sobre la Corvina (gén *Micropogon*). Así mismo estudiamos el aceite de hígado de Lobo Marino (*Otaria Jubata*) material que nos fué facilitado por el Sr. Director del Servicio Oceanográfico y Pesca Teniente Hispano Pérez Fontana, a quien agradecemos por la colaboración prestada.

De acuerdo con la técnica ya propuesta, los hígados en las mejores condiciones de conservación (dentro de las primeras horas de pescado el animal) son preparados para efectuar la extracción. Son deshidratados por medio del sulfato de sodio anhidro, tratados por medio del cloroformo en el aparato de Soxhlet hasta extracción total, luego evaporación del disolvente a presión reducida y atmósfera de anhídrido carbónico. Los aceites se conservan bajo anhídrido carbónico a cero grado C. en la heladera, para ensayos posteriores.

Reacción de Vitamina "A" (1)

Se hace uso de la reacción coloreada que da la vitamina "A" frente al reactivo de Carr y Price (2) y comparando el tinte producido frente a una escala azul de sulfato de cobre cristalizado y nitrato de cobalto, que ha sido valorada por comparación, e ideada por el Dr. Hans Eisner (3) por sugestión de los trabajos de Tecklemburg y Brockmann (4).

Aceite de hígado de Corvina (g. Micropogon) (5).

Es un aceite que existe en el hígado de Corvina en un porcentaje medio de 10.28 % sobre el peso del hígado. Es de un color amarillo oscuro, casi parduzco de olor característico a pescado, y congelable a cero grado C.

Posee reacción de vitamina "A" en un valor medio de 26.400 unidades internacionales por gramo, habiéndose encontrado variaciones máximas hasta de 49.000 U. I. y mínimas de 20.000 U. I.

En ciertas extracciones el aceite obtenido presenta una pérdida de su poder al cabo de cierto tiempo variable entre 15 días y un mes, habiendo otros casos en que se mantiene aún después de varios meses (operando siempre en iguales condiciones, y conservando el aceite bajo anhídrido carbónico y a cero grado).

Este asunto será motivo de posteriores comunicaciones.

Sobre el aceite obtenido hemos determinado las siguientes constantes físicas:

Densidad a 15°	0.9250
Índice de refracción a 25°	1.472
P. fusión ácidos grasos:	38.5°
Índices (6) determinados	
Acidez	31.2
saponificación	194.8 a 199.4
Acetil-acidez	4.9
Acetil-saponificación	96.7
Acetilo	91.8
Iodo (Hübl)	199.46
Hehner	56.19
Insaponificable	6.65 %

La determinación de la parte insaponificable fué hecha de acuerdo a las indicaciones dadas por Villavecchia, a pesar de lo cual, después de consultar varios autores (7), repetimos el método que nos pareció más apto para el fin que nos proponemos, que es la determinación del poder vitamínico "A" en dicha fracción (8).

Nuestra preocupación fué la de conseguir un método que nos diera garantía de la menor alteración del valor "A" en el insaponificable, ya fuese por medio de los agentes químicos o físicos durante el proceso de su obtención.

El procedimiento seguido es el indicado por la Farmacopea Francesa Ed. 1937, t. 2; pág. 1107, que resulta muy análogo al propuesto por Lucille Randoín.

El insaponificable, que posee un marcado color amarillo rojizo, se diluye 1/50 en cloroformo, (9) luego se lleva a otra dilución mayor conveniente (1/20.000) que nos permita comparar el color producido por el reactivo de Carr y Price con los tintes de la escala. Efectuadas las reducciones de los valores nos dió un poder vitamínico igual a 294.000 Unidades Internacionales por gramo de insaponificable.

Sobre la solución 1/50 del insaponificable se hacen reacciones de esteroides (10) con el siguiente resultado:

Reacción Hager-Salkowski: **Positivo**; en la zona de contacto aparece un anillo coloreado violeta, luego, por agitación el ácido toma un color violeta intenso (11).

Reacción de Lieberman: Positivo intenso.

Reacción de Rosenheim: Positivo.

— II —

Aceite de Pez-Gallo (género *Challorhynchus*) (12).

Existe en el hígado en la proporción media de 71.66 %, es de un pronunciado color amarillo oro, de olor suave a pescado, congelable a cero grado C.

Se hace reacción de Vitamina "A" empleando diversas concentraciones del aceite (1/50 - 1/500) en todos los casos con resultados negativos.

Sobre el aceite se determinan las siguientes constantes físicas:

Densidad a 15°		0.9210
Índice de refracción (Abée) a 15°		1.4745
P. fusión de los ácidos grasos		33.5°
Índices determinados:		
Acidez		8.7
Saponificación	172.3 a	184.0
Acetil-acidez		23.1
Acetil-saponificación		182.4
Acetilo		158.3
Iodo (Hübl)		112.76
Hehner		82.75
Insaponificable		25.15 %

Sobre la fracción insaponificable obtenida por el procedimiento indicado en la Farmacopea Francesa se hace la reacción de Carr y Price sobre una dilución conveniente (1/50) dando una reacción de vitamina "A" que puede ser comparada con los tintes de la escala. Hechas las reducciones de valores se obtuvo un poder de 58.8 Unidades Internacionales por gramo de insaponificable.

Sobre la dilución 1/50 del insaponificable, se repiten las reacciones generales de los esteroides con los resultados siguientes:

Reacción de Hager-Salkowsky: Positiva intensa, con fluorescencia en la capa sulfúrica. (fluorescencia verde.)

Reacción de Lieberman: Positiva intensa.

Reacción de Rosenheim: Positiva intensa.

— III —

Aceite de hígado de Pescadilla (género *Cynoscion*) (13)

Existe en el hígado en la proporción de 17.25 %, es de un color amarillo subido, olor característico, congelable a cero grado.

Posee reacción de Carr y Price arrojando un valor medio de 24.720 Unidades Internacionales por gramo, con un máximo de 38.340 U. I. y mínimo de 14.700 U. I. por gramo.

— IV —

Aceite de hígado de Lobo Marino (*Otaria Jubata*) (14)

Hemos trabajado, aunque un poco al margen del título de nuestro Trabajo, dado que la especie que nos ocupa, lejos de pertenecer a los peces está dentro de la clase de los mamíferos. Pero esta incursión fuera del tema la encontramos justificada toda vez que se ha hablado de usar el aceite total de esta especie como un tipo medicinal en sustitución del de hígado de Bacalao.

Estas determinaciones han sido efectuadas sobre el aceite de hígado de lobo marino (*otaria jubata*, según 14), que habitan en la Isla de Lobos del departamento de Maldonado.

El aceite extraído conforme a las normas propuestas, fué sometido a iguales investigaciones que los ya expuestos. En todas las oportunidades obtuvimos resultados negativos frente al reactivo de Carr y Price, el cual toma enseguida un color pardo oscuro.

Aún mismo repitiendo el ensayo bajo diversas concentraciones de aceite, siempre obtuvimos iguales resultados negativos.

Sobre el aceite obtenido pudimos determinar algunas constantes que detallamos:

Color:	Amarillo oscuro. Congelable.
Densidad a 22°C.	0.9301
Ind. Refracc. (Abbé) a 25°C.	1.478
Indice de acidez	10.4
Indice de saponificación	186.00
Indice de Iodo (Hübl)	163.40

CONCLUSIONES

- 1º) En los aceites de hígados de corvina (género *Micropogon*), existe reacción positiva de vitamina "A" (Carr y Price) por valor medio de 26.000 U. I., siendo los valores máximos de 49.000 U. I. y mínimos de 20.000 U. I. por gramo.
- 2º) En los aceites de hígados de Pescadilla (genero *Cynoscion*) existe reacción de vitamina "A" por valor de 24.720 U. I. (valor medio), máximos de 38.000 U. I. y mínimos de 14.000 U. I. por gramo de aceite.

- 3º) El aceite de hígado de Pez-Gallo (género *Challorhynchus*) no denuncia vitamina "A" por medio del citado reactivo.
- 4º) La fracción insaponificable del aceite de hígado de corvina denuncia 294.000 U. I. por gramo y la de Pez-Gallo, 58.8 U. I. por gramo de insaponificable.
- 5º) Se dan algunas constantes de los aceites de hígado de corvina y de Pez-Gallo.
- 6º) El aceite de hígado de Lobo de la Isla del mismo nombre del Depto. de Maldonado (*Otaria Jubata*), no denuncia vitamina "A" frente al reactivo de Carr y Price.

Nuestros agradecimientos a los Drs. Hans Eisner y José J. Cerdeiras Alonso, así mismo como al Sr. Director del Instituto de Química Industrial Quím. Ind. Alberto Ayala por la colaboración prestada en distintos aspectos durante la realización de estos trabajos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Anales Asoc. de Quím. y Farm. del Urug.; T. 43, P. 17 (1940).
- 2) F. H. Carr y E. A. Price; *Bioch. J.* 20-497, 1926.
- 3) Este método lo debo a una deferencia de su autor.
- 4) H. Brockman y M. L. Tecklemburg; *Zeitg. f. Phy. Chem.* 221, p. 117 (1933).
- 5) G. Devicenzi; *Los peces del Uruguay*. Ed. 1924, p. 233.
- 6) Según V. Villavecchia. *Tratado de Química Analítica Aplicada*; T. I., p. 502, 1918.
- 7) M. Leys (Marcelet: *Les huiles d'animaux marins*. P. 50, 1934).
E. L. Smith y V. Hazley; *Bioch. J.* 24, p. 1942; 1930.
L. Randoin; *Bull. Soc. Ch. Biol.*; 17, p. 67, 1935.
- 8) J. C. Drummond, H. J. Channon y K. H. Coward; *Bioch. J.* 19 p. 1047, 1925.
- 9) E. R. Norris y E. A. Church; *J. Biol. Chem.*; 85, p. 477, 1930.
- 10) V. Deulofeu y A. D. Marenzi; *Curso de Química Biológica*, Bs. Aires. p. 111, 1940.
- 11) Con estas mismas características finales se presenta también el Drummond-Test; W. R. Fearon; *Bioch. J.* 19, p. 880, 1925.
- 12) G. Devicenzi. *Loc. cit.* p. 238.
- 13) G. Devicenzi. *Loc. Cit.* p. 143.
- 14) H. M. Smith; *New York Zoological Society*. V. 9, N° 6. p. 271, 1927.