Catedra de chimie farmaceutică a I.M.F. din Tg.-Mureş (cond.: prof. Mártonfi László)

# CONTRIBUŢIUNI LA EXAMINAREA ULEIULUI DE FLOAREA SOARELUI*)

*Mártonfi* László, *Sarudi* L., *Fülöp* Lajos

Pentru prepararea formelor farmaceutice uleioase, se întrebuinţeaza la noi, uleiul de floarea soarelui, majoritatea injecţiilor noastre uleioase preparîndu-le cu acesta. Este cunoscut, că uleiurile grase se descompun (se rîncezesc) relativ uşor şi astfel se produc diferiţi derivaţi activi de descompunere ca peroxizi, aldehide şi acizi, care pot avea o acţiune dăunătoare asupra substanţelor medicamentoase ale formelor farmaceutice, iritînd şi ţesuturile vii. Aşa că pentru scopuri farmaceutice se poate folosi numai ulei proaspăt, nerîncezit, examinat cu rigurozitate. După F. R. VII. (1) uleiul de floarea soarelui este un „... lichid limpede, galben-deschis, cu miros slab, caracteristic şi gust slab, dulceag. Indice de aciditate, cel mult 3. Să nu aibă miros rînced, nici gust amărui". Farmacopeea noastră nu are alte pretenţii la prospeţimea uleiului. Incontestabil, că după gust şi miros se poate constata rîncezimea uleiului, dar numai într-o fază mai înaintată a alterării, iar indicele de aciditate în general se ridică în urma alterării, dar nu poate fi satisfăcător la constatarea rîncezirii. Ar fi deci necesară completarea examinării uleiului de floarea soarelui din farmacopee cu astfel de metode, prin care să se poată descoperi alterarea lui într-o perioadă iniţială a rîncezirii, cînd organoleptic încă nu se poate constata. Aşa ar fi reacţia lui Kreis şi indicele de peroxid.

Cu reacţia Kreis se identifică aldehida epihidrinică, care apare in faza iniţială a rîncezirii. După metoda Farmacopeei Maghiare ed. V. (2) — folosită şi în experienţele noastre — 2 ml de ulei se agită cu 2 ml acid clorhidric concentrat (35%) timp de un minut; se adaugă 2 ml soluţie eterică de floroglucină 0,1%, se agită din nou şi se lasă în repaus. Lichidul acid separat, după cinci minute poate primi o culoare portocalie, însă nu roşie.

Rîncezirea grăsimilor este un procedeu de autooxidare, care începe lent, şi pe urmă se intensifică (3). Oxigenul se copulează la acizii graşi în legătură peroxidică. Peroxizii astfel formaţi, în mediu acid pun iodul în libertate din iodura de potasiu, prin titrarea căruia cu tiosulfat de sodiu se pot determina peroxizii în mod indirect. Cunoaştem mai multe metode pentru determinarea peroxizilor, bazate pe principiile amintite. In experienţele noastre am folosit metoda lui *Wheeler* (4) care — lucrînd cu o cantitate mai mare de ulei — dă rezultate mai exacte. După metoda această, cîntărim 5—10 g ulei cu o precizie de 1%, într-o sticlă de 250 ml cu dop rodat şi îl dizolvăm într-un amestec (50 ml) de acid acetic glacial-cloroform (3 : 2); adăugăm 1 ml soluţie satură de iodură de potasiu şi agităm; exact după un minut adăugăm 100 ml apă distilată şi titrăm iodul pus în libertate cu o soluţie de tiosulfat de sodiu 0,01 n sau

* Lucrare prezentată la sesiunea ştiinţifică din 28—30. V. 1955. a I.M.F. Tg.-Mureş, completată cu cîteva date din F. R. VII.

0,1 n. Paralel efectuăm şi o probă martoră, fără ulei. Numărul ml de soluţie normală de tiosulfat de sodiu, echivalentă cu iodul pus în libertate de 1 kg de grăsime, reprezintă indicele de peroxid.

După cercetările lui *Purr,* indicele de peroxid al grăsimii proaspete este sub 3. Indicele de peroxid 10 este limita rîncezirii, sub care modificările nu se pot recunoaşte organoleptic. După *Perédi* (5), la uleiul de floarea soarelui alterările nu se pot recunoaşte organoleptic, numai dacă indicele de peroxid depăşeşte 40.

*Partea experimentală.*

Pentru a căuta corelaţiile dintre indicele de aciditate, precum şi dintre indicele de peroxid şi reacţia Kreis, am examinat diferite uleiuri de floarea soarelui. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1.

| Nr. uleiului | Indice de aciditate | Indice de peroxid | Reacţia Kreis |
|---|---|---|---|
| 1. | 3,5 | 1,9 | negativ |
| 2. | 1,2 | 7,9 | „ |
| 3. | 4,4 | 2,5 | „ |
| 4. | 1,2 | 16,0 | „ |
| 5. | 1,2 | 7,9 | „ |
| 6. | 1,6 | 64,0 | pozitiv |
| 7. | 3,0 | 40,0 | „ |
| 8. | 2,3 | 89,0 | „ |
| 9. | 1,4 | 88,0 | „ |

Dintre probele analizate: nr. 1. este un ulei proaspăt presat, procurat din fabrică, nr. 2—3 ulei proaspăt presat, ţinut însă cîteva săptămîni în depozit, nr. 4—9 uleiuri procurate din comerţ şi din farmacii, depozitate timp necunoscut. Din rezultatele obţinute reiese că între indicele de peroxid şi reacţia Kreis există o strînsă legătură: în cazul indicelui de peroxid scăzut reacţia Kreis e negativă, iar în cazul indicelui ridicat, pozitivă. In schimb, între indicele de aciditate şi între probele de rîncezire amintite, nu se observă asemenea relaţii. Din contra între uleiurile analizate, tocmai la cele două ireproşabile, proaspete, am găsit indicele de aciditate depăşit faţă de cel de F. R. VII., adică peste 3, iar cele rîncezite au avut indicele de aciditate sub 3.

Bazîndu-ne pe premiza că diferitele operaţiuni farmaceutice ca: filtrare, încălzire etc. pot avea o influenţă asupra semnelor de rîncezire, am examinat mai multe uleiuri din acest punct de vedere. După filtrare am constatat mici modificări, atît în indicele de peroxid cît şi în reacţia Kreis, în sensul rîncezirii, mai ales în cazul uleiurilor neutralizate, destinate pentru injecţii.

Examinînd acţiunea căldurii, am constatat că prin încălzire indicele de peroxid scade succesiv, şi în reacţia Kreis provin modificări, întrucît în locul coloraţiei originale apare o coloraţie pornind de la galben deschis pînă la brun murdar şi amestecul la agitare formează o emulsie destul de stabilă, care numai după cîteva ore începe să se limpezească, putîndu-se recunoaşte în acest fel, dacă uleiul a fost încălzit anterior, pentru mascarea eventuală a semnelor de rîncezire.

Experienţele făcute cu ulei alterat ne-au demonstrat modificările din tabelul nr. 2. Repetînd aceste experienţe însă cu ulei purificat — după Farmacopeea Maghiară V., capitolul „Oleum pro injectione" — am

Tabelul nr. 2.

| Gradul de încălzire | Recţia Kreis |
|---|---|
| Înainte de încălzire | Limpezire promptă, culoare roşie-violacee aprinsă |
| Încălzit la 140° | Limpezire promptă, culoare roşie-violacee aprinsă |
| Încălzit la 160° | Emulsie durabilă, culoare brună-violacee murdară |
| Încălzit la 180° | Emulsie durabilă, culoare brună-ruginiie murdară |

obţinut aceeaşi modificări, cu diferenţa că culorile obţinute erau de la galben viu pînă la brun. Uleiul după agitare cu reactivi a format şi în acest caz o emulsie durabilă.

Căutînd corelaţiile dintre durata încălzirii faţă de indicele de aciditate, precum şi faţă de indicele de peroxid sau reacţia Kreis, am ajuns la rezultatele cuprinse în tabelul nr. 3.

Tabelul nr. 3.

| Durata şi gradul de încălzire | | Indice de aciditate | Indice de peroxid | Reacţia Kreis |
|---|---|---|---|---|
| I. | Înainte de încălzire | 2,3 | 89 | roşu aprins |
| | 1 oră la 110° | 2,5 | 53 | „ „ |
| | 1 oră la 140° | 2,7 | 11 | emulsie brun murdar |
| | 1 oră la 160° | 2,7 | 4 | „ „ |
| II. | Înainte de încălzire | 3,2 | 95 | roşu aprins |
| | 1 oră la 140° | — | 29 | emulsie |
| | 1 oră la 160° | 3,4 | 5 | portocalie |
| | Acelaşi repetat | — | 10 | emulsie |
| | „ „ | — | 5,7 | brun murdar |
| | | | | „ „ |

Încălzit o oră, reacţia Kreis încă de la 140° devine negativă — adică se petrece schimbarea de culoare şi formarea emulsiei amintite. Totodata şi indicele de peroxid scade considerabil, iar la 160° — temperatura sterilizării conform F. R. VII. — scade sub valoarea de 10. Cu scăderea indicelui de peroxid, indicele de aciditate creşte în mică măsură, în schimb la o încălzire mai îndelungată, şi la indicele de aciditate se constată o diminuare, după cum reiese din rezultatele obţinute cu ulei purificat conform Farmacopeei Maghiare V. pentru injecţii, după 3 ore de sterilizare la 140° (tabelul nr. 4).

Tabelul nr. 4.

| | | Indice de aciditate | Indice de peroxid | Reacţia Kreis |
|---|---|---|---|---|
| I. | Înainte de purificare | 1,2 | 12,0 | negativ |
| | şi sterilizare | 0,8 | 10,0 | slab pozitiv |
| | După purificare, înainte de sterilizare | — | 0,5 | emulsie galbenă |
| | Sterilizat 2 ora la 140° | | | |
| | Sterilizat 3 ore la 150° | 0,4 | 0,5 | „ |
| II. | Înainte de purificare | 4,1 | 2,5 | negativ |
| | şi sterilizare | 0,46 | 3,5 | slab pozitiv |
| | După purificare, înainte de sterilizare | — | 2,0 | emulsie galbenă |
| | Sterilizat 2 ora la 140° | | | |
| | Sterilizat 3 ore la 140° | 0,38 | 1,9 | „ |

*Concluzii*

Între indicele de aciditate a uleiului de floarea soarelui şi între gradul de rîncezeală, la începutul alterării nu este nici o legătură strînsă. În schimb indicele de peroxid şi conţinutul de aldehidă epihidrinică la începutul rîncezirii creşte paralel şi proporţional. Unele operaţiuni farmaceutice, ca filtrarea şi purificarea spre a obţine ulei pentru injecţii, măresc indicele de peroxid şi conţinutul de aldehidă epihidrinică. La încălzire, în deosebi în cazul unei sterilizări mai îndelungate, indicele de peroxid scade la minimum şi reacţia Kreis devine negativă; totodată se poate observa la reacţia aceasta o schimbare esenţială, din care reiese, dacă uleiul a fost încălzit pentru mascarea semnelor rîncezirii.

Propunem, ca la examinarea în Farmacopee a uleiului de floarea soarelui să se aplice şi proba lui Kreis, precum şi determinarea indicelui de peroxid, şi stabilirea valorii maxime a acestuia la 10.

*Sosit la redacţie: la 10 februarie 1956.*

*Bibliografie*

1 Farmacopeea Română, VII., 448; 2. V. Magyar Gyogyszerkönyv, I., 153; 3. HASKÓ L.: Zsirok és olajok kémiája és technológiája, 1954, 129; 4. SZERDELYI F.: Fejezetek a zsiradék és glicerin vizsgálata köréből, 1954, 13; 5. PERÉDI J.: Élelmezési Ipar. 1954, IV, 107.

## К ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

Л. Мартонфи, Л. Шаруди, Л. Фюлеп

Между кислотным числом подсолнечного масла и степенью прогорклости, в начале альтерации не существует тесной связи. При этом коэффициент перекиси и содержание эпигидрированного альдегида в начале образования прогорклости растут параллельно и пропорционально. Ряд фармацевтических операций, как фильтрация и очистка с целью получения масла для впрыскивания, увеличивают коэффициент перекиси и содержание эпигидрированного альдегида. При нагреве, особенно при более продолжительной стерилизации коэффициент перекиси снижается до минимума, причем реакция Крейса становится отрицательной. При этом в данной реакции наблюдается существенное изменение, указывающее было ли масло подогрето с целью маскирования признаков прогорклости.

# CONRTIBUTIONS À L'EXAMEN DE L'HUILE DE TOURNESOL

*Mártonfi L., Sarudi L., Fülöp L.*

Il n' y a pas de relation étroite entre l'indice d'acidité de l'huile de tournesol et le degré de rancidité au début de l'altération. Par contre l'indice de peroxyde et le contenu d'aldéhyde épihydrinique, au début de la rancidité, augmentent parall-lement et proportionnellement. Certaine opérations pharmaceutiques, comme la filtration et la purification en vue de l'obtention d'huile pour injections, augmentent l'indice de péroxyde et le contenu en aldéhide épihydrinique. Au réchauffement, surtout dans le cas d'une stérilisation prolongeé, l'indice de péroxyde diminue au minimum et la reaction Kreis devient négative; on peut, et même temps, observer un changement essentiel de cette réaction, qui montre si l'huile a été réchauffée pour masquer les signes de rancidité.