Estudio de la composición química de la grasa mesentérica del Pimelodus albicans (bagre blanco)

Reinke, Winfrid Hartmut Eduardo

1954

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

RESUMEN DE TESIS

"ESTUDIO DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LA GRASA MESENTERICA DEL PIMELODUS ALBICANS (bagre blanco)"

Se estudió la composición en ácidos grasos de los lípidos de varios ejemplares de la especie Pimelodus albicans (Valenciennes), de nombre vernáculo "bagre blanco", pescados en el litoral del río de la Plata.

Previamente se determinaron las características biológicas, en especial la taxonomía y morfología de los ejemplares en estudio.

Extraído el depósito graso mesentérico por fusión en atmósfera de nitrógeno y agotado el residuo remanente con éter etílico en extractor de Soxlet, se determinó las constantes físicas y químicas de la grasa mesentérica. Al respecto merece citarse el bajo índice de iodo hallado el cual constituyó una característica interesante de la especie estudiada. y esto en concordancia con los valores hallados para otras especies de la fauna marina rioplatense. A su vez, los índices de peróxido y de ácidos demostraron que la grasa no había sufrido alteración notable, confirmando así la exactitud del índice de iodo.

A continuación se procedió a un primer fraccionamiento de los ácidos grasos obtenidos por medio de un tratamiento con sales de litio, según el método de Tsujimoto y Kimura (loc. cit.). Así se obtuvo por una parte una pequeña fracción de jabones de litio solubles en acetona al 95 % (conteniendo ácidos polietilénicos) y por otra parte la fracción de jabones de litio insolubles en acetona (formada por ácidos saturados, monoetilénicos y algunos polietilénicos superiores).

La aplicación del método de Twitchell (loc. cit.) tratando los ácidos insolubles de litio con sales de plomo en medio etanol-acético, permitió obtener dos nuevas fracciones: los jabones de plomo sólidos y los líquidos, conteniendo ácidos saturados y algunos monoetilénicos, así como ácidos polietilénicos y algunos saturados, respectivamente.

Tanto la fracción líquida como la sólida de los jabones de plomo fueron esterificadas con metanol y destiladas a vacío en columna. Las nuevas fracciones así obtenidas, por resolución matemática en función del índice de iodo y peso molecular, dieron finalmente la composición definitiva en ácidos grasos de la grasa mesentérica del Pimelodus albicans.

Resultaron así ser componentes mayores de esta grasa los ácidos palmítico y los no saturados en C_{18}-2,4 H, notando entre los componentes menores un predominio marcado de los ácidos esteárico, hexadecenoico y de los no saturados en C_{20}-5,5H.

Una consideración final de la composición de la grasa mesentérica de la especie Pimelodus albicans, obliga a constatar un predominio marcado de las series en C_{18}, C_{16}, tal como había de corresponder a un pez de agua dulce, aunque existe una disminución señalada de los ácidos en C_{20}. Pero también es cierto que si bien conserva el esquema correspondiente a un pez de agua dulce, en proporción y no saturación de las diferentes series de ácidos tiende a asemejarse a las grasas de animales terrestres.

La composición en ácidos grasos hallada fué la siguiente:

Acidos grasos	gramos % acidos totales
Mirístico	3,10
Palmítico	22,65
Esteárico	8,35
Araquídico	0,57
Miristoleico	0,37
Palmitoleico	[illegible]
No saturados en C_{18}-2,4 H	[illegible]
No saturados en C_{20}- 5,5 H	5,89
No saturados en C_{22}- 9,7 H	1,23

INTRODUCCION

Continuando con la serie de trabajos encarados por el Dr. Rodolfo R. Brenner, con el fin de esclarecer la composición en ácidos grasos de los lípidos de los peces del sistema del Río de la Plata, hemos estudiado al Pimelodus albicans (Valenciennes), de nombre vernáculo "Bagre blanco".
Los ejemplares estudiados, once en total, fueron pescados en el litoral del Río de la Plata, zona de Palo Blanco, Berisso, Provincia de Buenos Aires, el día 12 de enero de 1954, a las seis horas de la madrugada. A las 10.50 horas se extrayeron los órganos, separándose la grasa por medios mecánicos. De los once ejemplares se descartó uno por carecer de grasa intestinal.
El largo total de todos los individuos oscilaba entre 520 mm y 390 mm, lo cual indica que se trataba de individuos adultos, como fué demostrado al estudiar los órganos sexuales.

CAPITULO I

CARACTERISTICAS BIOLOGICAS

Los estudios biológicos sobre los ejemplares pescados fueron realizados por los profesores A. Fami y I. Cueri, del Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia". A continuación se señalan los resultados obtenidos de los mencionados estudios.

Taxonomía.

Clase: Peces (Cicleosto 1).

Orden: Cypriniformes Berg (1940).

Suborden: Siluroidei (Heterognathi).

Familia: Pimelodidae.

Especie: Pimelodus albicans (Valenciennes).

Morfología.

Los peces de esta especie son de un color blanco grisáceo, presentando el vientre un color blanco más claro. Como los demás miembros de la familia Pimelodidae, poseen barbillas nasales y bolsillos y sus aletas pectorales y dorsal están provistas de fuertes defensas espinosas.

En el cuadro siguiente se muestra algunas de las características morfológicas. (Cuadro 1).

Cuadro 1

Ejemplar	Día de pesca	Hora de pesca	Hora de extracción de red	Largo total (mm)	Peso (g)	Sexo (2)
1	12-1-54	6 horas	19 h. 50	520	1750	♀
2	"	"	"	460	2100	"
3	"	"	"	450		"
4	"	"	"	460	2100	"
5	"	"	"	410		"
6	"	"	"	400	2200	"
7	"	"	"	390		"
8	"	"	"	380		"
9	"	"	"	440	1800	"
10	"	"	"	---		"
11(1)	"	"	"	---	900	"

Nota (1): El ejemplar N° 11 carecía de grasa mesentérica.
Nota (2): Todas las glándulas ováricas eran inmaduras.

Hábitat.

Es de vida bentónica que vive de preferencia sobre el fondo.

Es un gran nadador, aunque se levanta del fondo nadando cierto trecho, para volver luego al mismo. Se lo encuentra tanto en las masas de agua en movimiento (ríos, arroyos), como en los remansos, brazos secundarios y lagunas litorales en comunicación permanente o transitoria con el río.

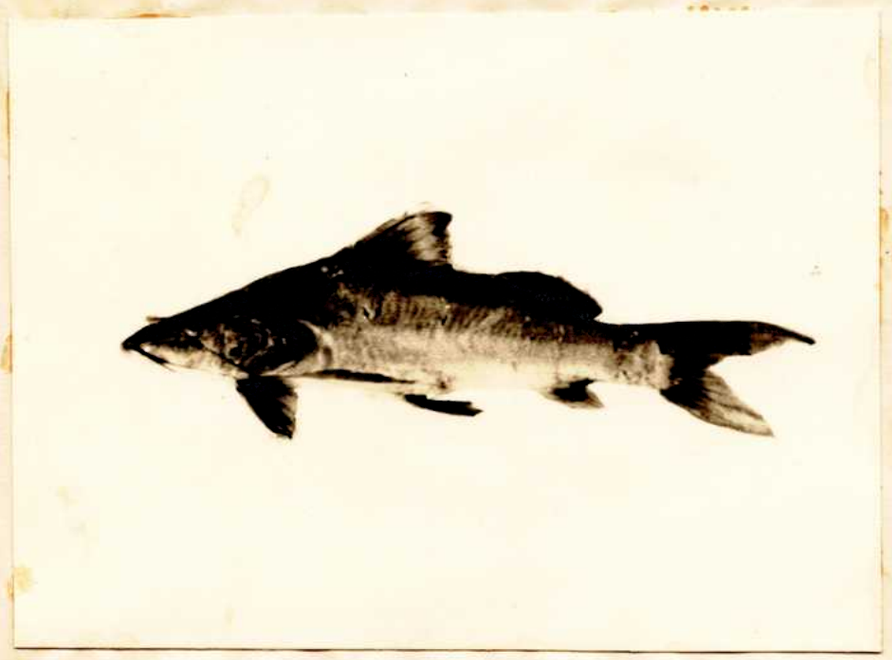
Régimen alimenticio.

Es omnívoro (animal y vegetal); se nutre del détritus animal y vegetal del fondo, de manera que es frecuente encontrar fango en cantidad variable en el aparato digestivo. Por consiguiente, su alimentación se realiza a base de materia y seres propios del curso de agua (peces, etc.), así como de alimentos de orígen exógeno (terrestre).

El contenido estomacal e intestinal de los ejemplares estudiados estaba constituído por: detritus animal, trozos de carne y grasa, insectos acuáticos y aéreos, restos de crustáceos; detritus vegetal (semillas, tejidos de fanerógamas muy trituradas); fango en cantidad reducida.

Reproducción.

Especie ovulípara de fecundación externa.



PIMELODUS ALBICANS (VALENCIENNES)
(BAGRE BLANCO)

C A P I T U L O II

CONTENIDO GRASO Y CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS DE LA GRASA MESENTERICA

El depósito graso mesentérico del Pimelodus albicans fué extraído por fusión en atmósfera de nitrógeno y luego el residuo remanente agotado con eter etílico, previo agregado de sulfato de sodio, en un aparato de Soxhlet. De 307,5 g de depósito mesentérico se obtuvieron 272,1 g de grasa, lo cual corresponde a un 88,49 % de grasa en el depósito mesentérico. El porcentaje de grasa mesentérica en el pez, arrojó el valor de 2,72 %.
Bajo la denominación de grasa mesentérica se entiende la grasa que estaba fijada a las paredes intestinales y estómago o cualquier otro depósito pequeño de la cavidad mesentérica. Se trata de una grasa de color blanco amarillento que separa a la temperatura ambiente un abundante depósito de glicéridos sólidos.
El rendimiento de grasa obtenido de 2,72 % no puede considerarse de ninguna manera como cifra promedio de contenido graso, ni aun para el mes de enero del año 1954. Solo permite tener una idea de la cantidad acumulable en ese depósito. Para ciertos ejemplares observados, el contenido graso mesentérico fué nulo.
Las constantes físicas y químicas de la grasa mesentérica del Pimelodus albicans están anotadas en el cuadro Nº 2.

Cuadro 2

Constantes de la grasa mesentérica del Pimelodus albicans (Val.)

	Técnica	Valor
Indice de acidez (mg KOH/g)	A.O.A.C	0,20
Indice de peróxido (milimoles de -O-O-/kg grasa)	Riemenschneider	9,9
Indice de saponificación (mg de KOH/g de grasa)	A.O.A.C	195,1
Punto de fusión	A.O.C.S.	31º C
Indice de refracción	A C.	1,4681 (25ºC) 1,4629 (40ºC) 1,4524 (60ºC)
Indice de iodo	Hanus	78,1

Los índices de peróxido y de acidez demuestran que la grasa no ha sufrido alteración notable y permite comprobar la exactitud del índice de iodo, cuyo valor bajo (78,1) está en concordancia

con la cifra hallada para el Pterodoras granulosus ("armado") que apenas fija 65,0 de iodo. Estos valores y los un poco más elevados del Prochilodus lineatus ("sábalo") (índice de iodo = 88,9 - 112,8) así como del Leporinus affinis ("boga") (índice de iodo = 93,5) permiten observar una diferencia con la grasa obtenida de peces de agua dulce del hemisferio norte que aparentemente poseen índices de iodo superiores. La influencia de la dieta podría ser causa importante de tal característica.

C A P I T U L O III

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS DE LA GRASA MESENTERICA DEL PIMELODUS ALBICANS.

La grasa mesentérica del Pimelodus albicans, la cual a temperatura ambiente poseía un alto porcentaje de glicéridos sólidos de color blanco, fué saponificada con hidróxido de potasio alcohólico, obteniéndose 94,90 % de ácidos totales (corregidos del insaponificable arrastrado); siendo su índice de iodo de 79,8 y el índice de saponificación de 204,6, mientras el peso molecular se calculó en 274,1.
La cantidad de insaponificable separada por extracción con eter etílico, fué de 0,41 %, la cual sumada al 0,12 % arrastrado por los ácidos arroja un valor total de 0,53 %. El índice de iodo del insaponificable, determinado según el método de Rosenmund-Kuhnhen, resultó ser de 69,0. (4).
Los ácidos totales fraccionados según el método de Tsujimoto y Kimura,(5) permitieron obtener una pequeña fracción de jabones de litio solubles en acetona de 95 % , constituída por ácidos polietilénicos y, por consiguiente, de mayor peso molecular. Los ácidos liberados constituyeron el 4,46 % de los ácidos totales, con un índice de iodo de 249,4; índice de saponificación de 189,4; resultando el peso molecular$_m$ igual a 296,2.
La fracción insoluble de los jabones de litio en acetona estaba constituída por ácidos saturados monoetilénicos y algo de polietilénicos. Formaban el 95,54 % de los ácidos totales con un índice de iodo de 71,9; siendo el índice de saponificación igual a 206,8 y el peso molecular$_m$ 271,2.
Aplicando el método de Twitchell (7) a los ácidos insolubles, se separaron jabones de plomo sólidos y líquidos con las siguientes características:
1) Ácidos líquidos: Indice de iodo = 100,8; índice de saponificación = 202,8; peso molecular$_m$ = 276,6. Rendimiento = 67,58 %.
2) Ácidos sólidos: Su rendimiento fué de 32,42 % de los ácidos de litio insolubles. Los respectivos índices resultaron ser: índice de iodo = 7,67; índice de saponificación = 211,7; dando el cálculo del peso molecular$_m$ 264,9.
En el cuadro adjunto (Nº 3) se anotan las características de todas estas fracciones. Dado de que la destilación en columna fraccionadora permitió recuperar por extracción con eter etílico del residuo previamente saponificado, un 0,12 % (referido a ácidos

Cuadro Nº 3

Características de las fracciones aisladas con sales de litio y de plomo.

	Ácidos solubles (litio)	Ácidos insolubles (litio)	Ácidos líquidos (plomo)		Ácidos sólidos (plomo)	
Rendimiento % ácidos insolubles (ii)	-	-	67,58		32,42	
Rendimiento % de ácidos totales	4,46 (4,47°)	95,54 (95,53°)	64,57 (64,53°)		30,97 (31,00°)	
Indice de iodo	249,4	71,9	Ácidos	Ésteres	Ácidos	Ésteres
			100,8	97,2	7,07	7,53
Indice de saponificación	189,4	206,8	Ácidos	Ésteres	Ácidos	Ésteres
			202,8	193,9	211,7	201,8
Peso molecular	296,2	271 2	Ácidos	Ésteres	Ácidos	Ésteres
			246,6	289,4	264,9	277,9

°) Rendimientos corregidos del insaponificable arrastrado.

totales) de insaponificable, todos los rendimientos fueron corregidos en dicho valor.

Tanto la parte "líquida" como la "sólida", esterificadas con metanol y destiladas a vacío en columna, permitieron obtener fracciones que, resueltas matemáticamente en función del índice de iodo y peso molecular, determinan la composición en ácidos grasos. La composición anterior se encuentra en el cuadro siguiente (Nº 4):

Cuadro 4

Composición en ácidos grasos de la grasa mesentérica del Imelodus albicans.

Ácidos	Ácidos totales en gramos	Ácidos totales en moles
Saturados:		
Mirístico (C_{14})	3,18	3,31
Palmítico (C_{16})	22,65	24,16
Esteárico (C_{18})	8,55	8,03
Araquídico (C_{20})	0,57	0,5
No saturados:		
Miristoleico (C_{14-2H})	0,37	0,45
Palmitoleico (C_{16-2H})	7,30	7,85
Ácidos no saturados en ($C_{18-2,4H}$)	50,46	48,94
Ácidos no saturados en ($C_{20-5,5H}$)	5,39	5,25
Ácidos no saturados en ($C_{22-6,7H}$)	1,23	1,01

Los componentes mayores de esta grasa son los ácidos palmítico y los no saturados en ($C_{18-2,4H}$). Entre los componentes menores existe un predominio marcado de los ácidos esteárico, mexadecenoico y de los no saturados en ($C_{20-5,5H}$).

En la destilación de los ésteres metílicos sólidos, luego de haber pasado la mayor parte de los ésteres, quedó en el balón de destilación un residuo que, luego de purificado del insaponificable y teniendo en cuenta los índices de iodo y el peso molecular debió ser calculado como conteniendo un pequeño porcentaje de ácido araquídico. Por lo tanto, su presencia, si bien fué necesaria para obtener resultados reales en la ecuación, no ha sido comprobada experimentalmente.

Al reunir las proporciones de los diversos ácidos de acuerdo simplemente al número de átomos de carbono que las componen, es posible marcar un predominio marcado de las series en C_{18} y C_{16}, tal como había de corresponder a un pez de agua dulce, aunque hay una

disminución señalada de los ácidos en C_{20}.

ácidos	moles % moles
C_{14}	4,20
C_{16}	32,01
C_{18}	56,17
C_{20}	5,75
C_{22}	1,[illegible]

Como en seguida veremos, la grasa del Pimelodus albicans, si bien conserva el esquema correspondiente a un pez de agua dulce, en proporción y no saturación de las diferentes series de ácidos tiende a asemejarse a las grasas de animales terrestres.

Discusión de la composición en ácidos grasos de los lípidos del Pimelodus albicans en relación a otros peces.

Tal como ha sido observado por Rodolfo R. Brenner (1) en una serie de trabajos sobre la composición en ácidos grasos de los depósitos de diversos peces del río de la Plata, el Pimelodus albicans concuerda con las conclusiones deducidas de aquellos trabajos.
Lovern (9) ha deducido a su vez composiciones promedio para peces marinos y de agua dulce. Comparando algunos valores de Lovern, así como los similares de Hilditch (8) con la composición hallada para el Pimelodus albicans, las proporciones de la serie de ácidos grasos con 16, 18, y 20 átomos de carbono están casi dentro de dichos valores. Las no saturaciones respectivas, sin embargo, son inferiores a las que corresponderían a peces de agua dulce. Por otra parte, dichas proporciones y no saturaciones difieren notablemente de las de los peces marinos.

La comparación con la grasa de los otros peces de agua dulce estudiados, como se ve en el cuadro adjunto (N°5), permite señalar una similitud bien marcada entre el Pimelodus albicans y el Pterodoras granulosus (14) que por otra parte tienen regímenes alimenticios similares.
Son semejantes las proporciones de los diversos ácidos palmítico y palmitoleico, esteárico y no saturados en C_{18}, así como las proporciones mismas de los ácidos no saturados en C_{20}.
En el Pimelodus albicans, sin embargo, pudo reconocerse la presencia de cantidades tangibles de ácidos con 21 átomos de carbono que no pudieron ser hallados en el Pterodoras granulosus debido probablemente a la imposibilidad de destilar las fracciones de litio solubles.
La comparación con los otros dos peces de río estudiados, la boga (Leporinus affinis) (15) y el sábalo (Prochilodus lineatus) (1), si bien permite señalar una similitud manifiesta, las composiciones de estas d

Cuadro 7.

Cuadro comparativo de la composición en ácidos grasos del *Leporinus affinis* (Günther) ("boga"), *Prochilodus lineatus* (Val.) ("sábalo"), *Pterodoras granulosus* (Val.) ("armado") y *Pimelodus albicans* (Val.) ("bagre"). (En % ácidos totales).

Ácido	*Leporinus affinis*	*Prochilodus lineatus*	*Pterodoras granulosus*	*Pimelodus albicans*
Mirístico	2,56	4,0	2,63	3,18
Palmítico	23,37	22,5	27,42	22,65
Esteárico	7,76	5,2	10,39	8,39
Araquídico	0,68	0,7	0,94	0,37
Mirístoleico	0,58	1,4	0,63	0,31
Palmitoleico	10,49	15,4	7,84	7,36
Eicosapentaen.	8,23	2,6		
Sat. saturados	34,18	32,8	40,82	34,46
en C_{16}	(C_{16}-2,6H)	(C_{16}-2,7H)	(C_{16}-2,5H)	(C_{16}-2,4H)
Sat. saturados	14,32	10,0	9,76	8,85
en C_{20}	(C_{20}-5,6H)	(C_{20}-6,6H)	(C_{20}-5,6H)	(C_{20}-5,5H)
Sat. saturados	8,74			1,23
en C_{22}	(C_{22}-4,1H)			(C_{22}-9,7H)

/Es decir superior, siendo menor las proporciones relativas de ácidos grasos saturados en el bagre y en el armado que en sábalo y boga. Las composiciones de los grupos de ácidos insaturados.

Todo ello podría ser atribuido a regímenes alimenticios, pues se sabe en todos entre en la composición de los diferentes material adiposo, a estos se suponen una proporción variable de productos lipoideos. Hasta podría tratar de establecerse una gradación de acuerdo a las composiciones de ácidos hallados que coincide bastante bien con los pocos datos que se poseen de los alimentos que ingieren estos especies. El armado y el bagre de alimentan cerca de la costa y ingieren fundamentalmente productos vegetales para transformarse, conjuntamente con alimentos acuáticos. El sábalo, netamente ilófago, aprovecha el fango cedido para transformado en la boga, los frutos vegetales, algas y rápidos más sencillos.

Por cual está demostrado, la dieta de cada especie influye sobre las proporciones de los ácidos palmítico y palmitoleico, esteárico y de saturados de C_{16} y C_{20} que dicho, las proporciones de los ácidos con 20 y 22 átomos de carbono, son de características específicas que permiten establecer datos específicos.

C A P I T U L O IV

DETALLES DE LA PARTE EXPERIMENTAL

1) Características biológicas.
Fueron determinadas bajo la dirección de los ictiólogos A. Fani y F. Gneri, con el fin de poder clasificar a la especie estudiada. [illegible]

2) Extracción de los lípidos.
Se extrajo los lípidos fundiendo la grasa bajo atmósfera de nitrógeno, mientras que el material residual fué extraído con eter etílico.

3) Constantes físicas y químicas.
Se determinaron siguiendo los métodos A.O.A.C y A.O.C.S. (2,3).

4) Composición química en ácidos grasos. Saponificación; insaponificable y ácidos grasos totales.

Fueron saponificados 215,5 g de grasa mesentérica con 68,93 g de hidróxido de potasio, previa disolución en 969,75 ml de alcohol etílico de 95°, durante 4^{h} 30^{min} en ambiente de nitrógeno y por calentamiento a reflujo. Gran proporción del alcohol fué evaporada luego en corriente de nitrógeno. El material insaponificable se extrajo con eter etílico en 10 porciones sucesivas, obteniéndose 0,889 g de insaponificable, lo que corresponde a un 0, 41 % de insaponificable. Sin embargo, en los jabones, como ocurre comunmente, pasó una cantidad de insaponificable que luego fué recuperada de la destilación del residuo de la destilación de los ésteres líquidos. Su valor correspondía a un 0,12 %, el que sumado al 0,41 % dió un 0,53 % de insaponificable. El índice de iodo de este insaponificable, determinado por el método de Rosenmund-Kuhnen (4), especialmente adaptado para productos ricos en esteroles, arrojó un valor de 69,0.
Los jabones de potasio formados, luego de acidificados con ácido sulfúrico al 50 %, fueron extraídos con eter etílico, obteniéndose así 204, 77 g de ácidos totales, es decir un 95,02 %, el que corregido del 0,12 % de insaponificable arrastrado, da un valor final de 94,90%.

5) Fraccionamiento de los ácidos grasos totales con cloruro de litio. Se fraccionó los ácidos grasos totales con cloruro

de litio, según el método de Tsujimoto y Kimura (5,6). Previamente fueron calculadas las cantidades de cloruro de litio, de amoníaco (de acuerdo al índice de saponificación de los ácidos), así como las de acetona y agua, necesarias para la reacción.
181,5 g de ácidos grasos se disolvieron en 1827 ml de acetona de 99 %, agregando 60 ml de amoníaco acuoso (d = 0,910) (10 % en exceso sobre la cantidad necesaria para la neutralización). Además se adicionó 30,6 g (2,5 % en exceso) de cloruro de litio disueltos en 41,6 ml de agua. Luego de agitada durante 30^{min}, la mezcla fué dejada en heladera a 0º C durante 24^{h} y finalmente filtrada a esa misma temperatura. Se lavó el residuo sólido con acetona al 95 % enfriada previamente a 0º C. A continuación fueron destilados los extractos acetónicos con corriente de nitrógeno. Del residuo disuelto en agua y acidificado con ácido clorhídrico se extrajeron los ácidos grasos poliestilénicos con eter etílico. La capa etérea, previo lavado con agua, secado con sulfato de sodio y eliminación del eter, dió un total de 3,100 g de ácidos solubles (4,6 %).
Los jabones de litio insolubles, tratados de manera similar, dieron 173,4 g de ácidos, es decir 95, 54 %. En cada una de las fracciones se determinó el índice de iodo y el de saponificación, tal como se detalló en el cuadro Nº 5.

6) <u>Fraccionamiento de los ácidos insolubles por medio de sales de plomo.</u>
Dado que los ácidos insolubles de litio están constituídos por ácidos saturados monoetilénicos y algunos no saturados superiores, la aplicación del método de Mitchell (7) (fraccionamiento con sales de plomo en etanol-acético) permitió obtener dos nuevas fracciones.
De 159,5 g de ácidos insolubles, disueltos en 797,5 l de etanol 96º y tratados con 111,7 g de acetato de plomo más 30 ml de ácido acético, se obtuvieron, previa recristalización de los ácidos sólidos, 1 7,79 g de ácidos líquidos y 51,71 g de ácidos sólidos, lo que corresponde a un rendimiento de 67,58 % y 32,42 % de ácidos insolubles respectivamente. Estos valores debieron ser corregidos, así como el rendimiento de ácidos solubles, cuando al realizar la destilación se encontraron 0,12 % de insaponificable (referido a ácidos totales) y han sido anotados en la tabla adjunta (cuadro 3), así como también los índices respectivos.

7) <u>Obtención de los ésteres metílicos de los ácidos grasos.</u>
La fracción líquida (FL) y sólida (FS) fueron esterificadas con metanol siguiendo la técnica de Hilditch (8), mediante la utilización de ácido sulfúrico como catalizador.

[illegible] líquidos [illegible] sólidos.

[illegible]stilación de los ésteres metílicos líquidos y sólidos.

[illegible]stilación se realizó en columna Longenecker a una presión [illegible] (8) [illegible] (9) [illegible]

[illegible] índice de [illegible] y el peso molecular [illegible]

CUADRO 6

[illegible] (14)

Fracción	Peso	II	I[illegible]	PM	C 14	C_{16}	C 18	C 20	C_{16}-2H	C_{18}-2H	C_{20}-2H	Insaponifiable
					[illegible]				HC [illegible]			
1	1,73	0,98	224.3	250,1	1,21	0,50			0,02			
2	2,07	0,52	211.0	263,9	0,42	2,43			0,02			
3	5,24	0,88	208.9	268,3	0,32	4.09			0,05			
4	7,00	2,51	206.4	271,8		6,44	0,37		0,16	,03		
5	6,06	6,18	202.2	277,5		4.32	1,09		0,29	0,16		
6	5,21	13,36	194.8	280,0		0,95	1,76		0,14	0,36		
7	3,03	16,34	190.0	295.8		0,27	2,19		0,02	0,33		
8	3,73	14,84	188.9	297,1		0,13	2,96		[illegible]	0,04		
Residuo	1,70	22,53	169,0	332,0			0,44	0,64		0,18	0,35	0,09
Totales	35,19				1,95	20.13	9.41	0,64	0,76	1.72	0,35	0,09
Esteres % esteres sólidos					5,56	57.35	26,81	1,82	2,00	5,46	1,00	
Acidos % acidos sólidos					5,33	57,23	26,94	1,84	1,99	5,44	1,01	
Acidos % acidos totales					1,72	17.74	[illegible],35	[illegible],57	[illegible]	1,69	[illegible],31	

Los valores correspondientes del insaponificable dan: I S : 178,4 ; PM_m : 314,4

[illegible] 7

[illegible]

Fracción	Peso	II	IS	PM_m	Saturados C_{14}	Saturados C_{16}	No saturados C_{14}-2H	No saturados C_{16}-2H	No saturados C_{18} 2,4 H	No saturados C_{20} 4,8 H	No saturados C_{22}-6,8 H	Insap.
1	1,94	22,3	230,6	243,3	1,47	[illegible]	[illegible],37	0,05				
2	3,24	56,5	204,9	273,8		1,34		1,32	0,38			
3	6,10	72,3	203,8	275,3		1,54		3,05	1,51			
4	6,57	90,2	192,7	291,1		0,60		0,47	5,42			
5	7,62	93,6	192,1	292,1		0,54		0,32	6,56			
6	7,72	94,8	191,2	293,3		0,31		0,39	7,02			
7	1,36	96,3	190,8	294,0		0,25		0,44	8,09			
8	5,38	99,6	189,5	296,1		0,13		0,12	8,34			
9	3,56	99,7	19[illegible],0	295,3		0,07		0,08	5,11			
10	4,64	12[illegible],3	180,1	3[illegible],1					3,29	1,35		
Residuo	3,19	173,7	152,1	300,9						2,84	0,23	0,12
Totales	64,44				1,47	4,91	0,37	0,44	4,72	4,19	0,23	0,12
Esteres % ésteres líquidos					2,28	7,63	0,57	1,01	72,94	6,51	0,36	
Acidos % ácidos líquidos					2,26	7,63	0,57	0,97	72,75	6,54	0,36	
Acidos % ácidos totales					1,46	4,91	0,37	0,43	4,91	4,52	0,23	

II calculado de los ésteres totales y corregido del insaponificable : [illegible]
IS y PM corregidos del insaponificable: IS : 173,5 - PM_m : 323,3.

Esteres en C_{18} - 2,4 H : II : 102,6 ; PM_m : 296,2.
Esteres en C_{20} - 4,9 H : II : 193,1 ; PM_m : 321,6
Esteres en C_{22} - 8,4 H : II : 306,5 ; PM_m : 346,2.

C A P I T U L O V

CALCULO DE LA COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS

Las diversas fracciones separadas por la columna de destilación tipo Longenecker, se resolvieron por medio de una serie de cálculos basados en el índice de iodo y el peso molecular.
Previamente debe señalarse que
"No saturación promedio" es el número de dobles ligaduras por mol de ésteres no saturados contenidos en cada una de las series de ésteres destilados y se calcula con la relación:

$$a = \frac{I_f \cdot E_f}{25400}$$

siendo: I_f = índice de iodo de la fracción
E_f = peso molecular de la fracción

El peso molecular medio de una serie de ácidos se calcula de la siguiente manera:

$$E = E_{saturado} - 2\,a_1$$

siendo: E = peso molecular del ácido no saturado
a_1 = no saturación del ácido

Para indicar la composición, los ácidos no saturados se expresan por el número de átomos de carbono e indicando con el signo "-" el número de átomos de hidrógeno que faltan para completar las dobles ligaduras y hacerlos completamente saturados.
Los métodos de cálculo aplicados fueron:

a) Métodos analíticos aplicados a fracciones líquidas de plomo.

Fueron publicados en trabajos de Charnley, Van Rensburg, Hapson, Schwartz y Stoy (12,13). El cálculo se basa en la resolución de las fracciones molares de los componentes que integran las fracciones:

$$\begin{cases} \dfrac{1}{PM} = Z_1 + Z_2 \\ 1 + \dfrac{2\,I}{25400} = Z_1 F_1 + Z_2 F_2 \end{cases}$$

siendo: PM = peso molecular de la fracción
N_1, N_2 = fracciones molares de los componentes
M_1, $M2$ = pesos moleculares de los ésteres saturados correspondientes
I = índice de iodo de la fracción

Conocida la fracción molar con que las dos series isólogas componen a la fracción, es necesario calcular a la no saturación de esos grupos de ácidos y ello puede hacerse por un método analítico (no considerado aquí) o por un método gráfico (ver "b").
Conocida la no saturación promedio, puede calcularse el peso molecular medio de cada serie isóloga. Por ejemplo para una serie C_n-2 a_1 H el peso molecular medio (PM_m) será:

$$PM_m = PM_s - 2\,a_1$$

Conocidos ya ahora para cada serie de cada fracción la fracción molar, el peso molecular medio y el peso total de la fracción, el peso en gramos con que cada serie interviene en la fracción, será:

$$g_{C_n-2\,a_1H} = P \cdot N_1 \cdot PM_1$$

siendo: P = peso de la fracción
$g_{C_n-2\,a_1H}$ = peso en gramos de la serie C_n-2 a_1H en la fracción de peso P.

<u>b) Método aplicado para el caso de ésteres saturados y no saturados de índice de iodo conocido.</u>

$$\begin{cases} \dfrac{x}{PM_s} + \dfrac{y}{PM_1} + \dfrac{z}{PM_2} = \dfrac{P}{PM_f} \\ x + y + z = P \\ I_1 y + I_2 z = I_f P \end{cases}$$

x = peso del éster saturado
y = peso de uno de los ésteres no saturados de la fracción
z = peso de otro éster no saturado de la fracción
I_1 = índice de iodo correspondiente al éster "y"

PM_1 = peso molecular correspondiente al éster "y"
I_2 = índice de iodo correspondiente al éster "z"
PM_2 = peso molecular " " " "
I_f = índice de iodo de fracción
PM_s = peso molecular del éster saturado.
PM_f = peso molecular de la fracción

Cuando "x" comprende a dos ésteres saturados, el sistema se resuelve suponiendo con

de poseer tres ecuaciones y cuatro incógnitas, no podía dar una única solución, sino que se debieron analizar todos los resultados reales y positivos, seleccionando los más adecuados.
El sistema de ecuaciones aplicado fué:

$$\left.\begin{array}{l} x + y + z + u = 4,47 \\ 99,8x + 135,4\,y + 333,6\,z + 394,3\,u = 4,47 \cdot 249,4 \\ \dfrac{x}{254,4} + \dfrac{y}{284,4} + \dfrac{z}{304,4} + \dfrac{u}{330,5} = \dfrac{4,47}{296,2} \end{array}\right\}$$

siendo: $x = C_{16}\text{-}2H$
$y = C_{18}\text{-}3H$
$z = C_{20}\text{-}8H$
$u = C_{22}\text{-}10H$

De todos los resultados obtenidos se adoptaron los siguientes:
$x = 0,25$
$y = 1,86$
$z = 1,36$
$u = 1$
Expresados en % de ácidos solubles, se obtiene:
$C_{16}\text{-}2H = 5,59$ %
$C_{18}\text{-}3H = 41,61$ %
$C_{20}\text{-}8H = 30,43$ %
$C_{22}\text{-}10H = 22,37$ %

2) Cálculo de la composición de los ésteres metílicos líquidos.

Antes de iniciar los cálculos de cada una de las fracciones, se comprobó la exactitud de los diversos índices obtenidos, realizando una reconstrucción del índice de iodo y el peso molecular medio de los ésteres en base a las fracciones de destilación.
De la observación de los pesos moleculares medios de cada una de las fracciones se pudo determinar el siguiente agrupamiento:
Fracción 1: Contiene ésteres en C_{14} y C_{16}.
Fracción 2 hasta fracción 9 incl.: Contienen ésteres en C_{16} y C_{18}.
Fracción 10: Contiene C_{18} y C_{20}.
Residuo: Contiene C_{20} y C_{22}.

Fracción 1.
Fué resuelta aplicando la ecuación

$$x + y + z = 1,94$$
$$105,6\,y + 94,6\,z = 22,3 \cdot 1,94$$
$$\frac{x}{243,3} + \frac{y}{240,4} + \frac{z}{268,4} = \frac{1,94}{243,3}$$

C A P I T U L O VI

CONCLUSIONES

1º Se estudió la composición y el contenido graso del depósito mesentérico del Pimelodus albicans (Val.), de nombre vernáculo "bagre blanco", proveniente del estuario del Río de la Plata, habiéndose pescado los ejemplares estudiados en el mes de enero de 1954.

2º Se determinó las constantes físicas y químicas de la grasa mencionada, mereciendo citarse como característica interesante, el bajo índice de iodo hallado, cuyo valor resultó ser 78,1.

3º Se calcularon como "componentes mayores" los ácidos palmítico y no saturados en C_{18} - 2,4 H. Como "componentes menores" se encontraron los ácidos mirístico, esteárico, araquídico, tetradecenoico, hetadecenoico, no saturados en C_{20} - 5,5 H y no saturados en C_{22} - 9,7 H.

4º Las proporciones de los diversos ácidos de las series en C_{16}, C_{18} y C_{20} están muy próximos a los valores promedios generalmente atribuidos a peces de agua dulce. Las no saturaciones promedio de dichos ácidos son sin embargo inferiores a los valores hallados por investigadores extranjeros.
Tal disminución de la no saturación ya señalada en la Argentina para el Prochilodus lineatus, Pterodoras granulosus y Leporinus affinis (Günther), aparentemente podría ser atribuída a una influencia de la dieta.