

Prilog poznavanju sadržaja skvalena u maslinovu ulju

Mihelić, F.; Momirović, J.

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1955, 11, 191 - 196**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:163:776118>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



FARMACEUTSKI GLASNIK

Glasilo Farmaceutskog društva Hrvatske

GOD. XI.

ZAGREB, MAJ—JUN 1955.

BR. 5—6

Sadržaj: NAUČNO-PRAKTIČNI DIO: F. Mihelić i J. Momirović: Prilog poznavanju sadržaja skvalena u maslinovu ulju. — mr. Sv. Besarabić: Aparat za destilaciju vode »Fontavapor«. — FARMAKOPEJA: J. Ječmen st.: Služba književnost. — Bilješke iz prakse. — STRUČNI ŽIVOT: De.—: VI. plenum Saveza farmaceutskih društava. — mr. V. Pavlov: Pogledi na dalji razvoj farmaceutske službe. — mr. D. M.: Financijsko poslovanje apoteka N. R. Srbije. — Jedno načelno rješenje. — Zavod za farmaciju i kontrolu lijekova u Sloveniji. — K. K.: Laboratorijski stolovi u ljekarnama. — SAVEZ FARMACEUTSKIH DRUŠTAVA JUGOSLAVIJE: Zaključci VI. plenuma Saveza farm. društava Jugoslavije. — II. kongres farmaceuta Jugoslavije. — Sastanak medicinskih biokemičara. — FARMACEUTSKE STRUČNE ORGANIZACIJE: Zaključci VI. glavne skupštine F. D. Slovenije. — Zaključci glavne skupštine F. D. Srbije. — SLUŽBENE VIJESTI: a) Savezno izvršno vijeće FNRJ: Proglašivanje opojnih lijekova. — b) Narodna Republika Hrvatska: Ukidanje skladišta lijekova u domovima nar. zdravlja. — Osobne vijesti. — Obavijesti. — Pregled štampa. — Pabirci. — Različite vijesti. — POVIJEST FARMACIJE: mr. M. Berkeš: ph. mr. Bogdan Vujošević. — V. N. Njegovan: Iz historije destilovane vode.

NAUČNO-PRAKTIČNI DIO

F. Mihelić i J. Momirović:

Prilog poznavanju sadržaja skvalena u maslinovu ulju

(Iz Zavoda za kemiju prehrane Farmaceutskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu)
(Natječajni rad nagrađen II. nagradom na X. glavnoj skupštini FDH 26. i 27. III. 1955.)

Čistoća i ispravnost jestivih ulja postavlja se uvijek kao jedan od važnih problema u ishrani. Budući da maslinovo ulje pripada po kvalitetu i trgovačkoj ocjeni među najvrednija biljna jestiva ulja, falsificira se često miješanjem s ostalim vrstama. Pitanje utvrđivanja njegove čistoće odnosno dokazivanje primjesa drugih vrsta ulja u maslinovu, bio je problem mnogih ispitivanja. Kao jedna od mogućnosti za približno utvrđivanje čistoće navodi se određivanje količine skvalena, kojega je sadržaj u neosapunjivom dijelu maslinova ulja mnogo viši, negoli u ostalim vrstama biljnih ulja.

Neosapunjivi dio jestivih masti i ulja obuhvaća sterole, ugljikovodike, alkohole i one neosapunjive organske tvari, koje ne hlape pri 100°.

Količina neosapunjivog dijela u prirodnim jestivim mastima i uljima vrlo je mala i kreće se u granicama od 0,2—2%. Masti životinjskog podrijetla sadržavaju pretežno kolesterol, dok neosapunjivi dio masti biljnog podrijetla čine, osim fitosterola, još ugljikovodici, boje i smolaste tvari. Voskovi biljnog i životinjskog podrijetla sadržavaju veću količinu neosapunjivog dijela, kojega su glavne sastavine cetil-, ceril- i miricil-alkohol, steroli i ugljikovodici heptakozan i hentriakontan.

U neosapunjivom dijelu ulja nekih morskih riba i pasa roda *Elasmobranchia* i *Squalidae* nađeno je pored ugljikovodika pristana, zamena, himil-, batil-, selahlil-alkohola i ugljikovodika skvalena $C_{30}H_{50}$ (1, 2).

Skvalen je prvi izolirao Japanac M. Tsujimoto (3, 4, 5, 6) iz ulja jedne vrste morskog psa iz porodice *Zameus* i utvrdio njegovu formulu. Ime je dobio prema *Squalidae*, vrste riba, u kojih je ulju također nađen kao sastavni dio neosapunjivog. Osobito mnogo skvalena, sve do 80%, sadržava ulje jetre različitih vrsta morskih pasa (4, 7, 8) uz nešto triglicerida, kolesterola i vitamina topljivih u masti.

Neosapunjivi dio kvasovaca, *Saccharomyces species*, sadržava oko 16% skvalena (9). Interesantno je spomenuti, da je skvalen nađen i kod čovjeka. Prvi ga je našao Dimter (10) u ovarijalnoj dermoidnoj cisti, a Calandra i Cattaneo (11) u depo masti, zatim Sobel (12) u loju i u konjskoj spjegmi. Nedavno su Mac Kenna i suradnici (13) dokazali skvalen u čovječjem loju, a u masti s površine novorođenčadi — *Vernix caseosa* — su S. Čmelik i suradnici (14) također dokazali skvalen.

Prema dosadašnjim istraživanjima i gljive i biljna ulja sadržavaju skvalena, no u mnogo manjim količinama nego ulja različitih vrsta morskih pasa i riba (15, 16, 17, 18).

Među jestivim uljima biljnog podrijetla razmjerno visokim sadržajem skvalena odlikuje se ulje od masline (19, 23, 24, 25). U našem radu imali smo za cilj odrediti sadržaj skvalena naših domaćih vrsta maslinova ulja, kako bismo došli do vlastitih podataka o količini ove sastavine, koji bi poslužili pri ispitivanju ispravnosti maslinova ulja i njegova dokazivanja u smjesi s ostalim stolnim uljima.

Osim maslinovih ulja, koja su dobivena istiskivanjem maslina u laboratoriju, ispitani smo i ulja dobivena tvorničkom preradom i miješana tržna ulja.

Skvalen je određen u ulju definiranih vrsta maslina,*) koje se uzgajaju kod nas i to: Oblica, Drobnica, Granbučela, Rošulja, Lastovka, Levantinka kao i u maslinovim uljima nedefiniranih vrsta dobivenih iz različitih krajeva Dalmacije i Hrvatskog Primorja. Zatim je skvalen određen i u ulju od repice, soje, suncokreta i kikirikija.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kvalitativno se skvalen može dokazati kao skvalen-heksahidroklorid tako, da se klor uvodi u otopinu neosapunjivog u organskom otapalu. Na taj način dobiveni kristali nisu posve čisti, jer sadržavaju dosta smolastih produkata. Ovim postupkom je Täufel (20) dobivene kristale vagao i tako odredio sadržaj skvalena u maslinovu ulju.

Grossfeld i Timm (21) su na temelju jednog broja u neosapunjivom izračunali skvalen u ulju i označili ga kao sirovi. Njihovu metodu su Phillipe i Henzi (22) nešto modificirali, no pored toga su dobivene vrijednosti za skvalen bile previsoke, jer je neosapunjivo sadržavalo osim skvalena još neke druge nezasićene spojeve (sterole, teazin i t. d.).

Opširnijim radovima Hadorna i Jungkunza (23) pošlo je za rukom pročistiti neosapunjivo od ostalih sporednih tvari pomoću kromatografske analize,

*) Ove uzorke ulja ustupio nam je g. prof. dr. B. Vajić, na čemu mu na ovom mjestu iznova najsrdačnije zahvaljujemo.

te na temelju jednog broja iz pročišćene frakcije ugljikovodika izračunati količinu skvalena.

Količina skvalena, koju su našli Hadorn i Jungkunz u maslinovu ulju dobivenom tvorničkom preradom, kretala se od 104—499 mg⁰/₀, dok su u ulju, koje su sami istisnuli, našli do 1062 mg⁰/₀ (24). Količina skvalena u maslinovu ulju, koju su našli E. W. Eckey i L. P. Miller, kretala se od 136—708 odnosno prosječno 383 mg⁰/₀ (25).

Sadržaj skvalena u ostalim vrstama stolnih ulja je vrlo nizak, 4—36 mg⁰/₀. Jedini izuzetak čini ulje od para oraha, koje sadržava 143—155 mg⁰/₀ (23), no ovo ulje se rijetko upotrebljava za jelo zbog svoje visoke cijene.

U našim analizama služili smo se metodom Hadorna i Jungkunza (23). Princip metode jest, da se ulje ili mast osapuni i odijeli neosapunjivi dio, koji se ponovo osapunjava, a zatim kromatografira. Kromatogram se eluira benzenom, te se u odijeljenoj frakciji, koja sadržava ugljikovodike, odredi jedni broj Hanuševom metodom. Uporedo se radi kontrolni pokus. Iz potroška se odredi skvalenov broj, a to je količina skvalena izražena u mg u 100 g masti ili ulja.

Dajemo ukratko postupak:

Odvagne se 20 g maslinova ulja (pri ostalim stolnim uljima 40 g, pri masti 80—100 g i u istom se odnosu povise količine reagensa) u tikvicu od 250 ml i doda 6 g krute kalijeve lužine i 80 ml 96% etanola, pa se uz povratno hladilo kuha jedan sat. Topla otopina sapuna prenese se u lijevak za odjeljivanje od 1/2 litra sa 200 ml petroletera. Sadržaj u lijevku hladi se vodom i zatim promućka. Doda se 80 ml vode i nekoliko puta promućka. Najmanje 2 sata ostavi se da stoji, dok alkoholna otopina sapuna nije potpuno bistra, a onda se otpusti. Zaostali petroleter se odestilira, a ostatak iznova osapunjuje tako, da se doda 20 ml 0,5 n-alkoholne otopine KOH i opet zagrijava uz povratno hladilo 20—30 minuta. Alkoholna otopina se kvantitativno prenese u lijevak za odjeljivanje sa 100 ml petroletera i doda 20 ml vode. Nanovo se pusti 2 sata da stoji, dok donja alkoholna faza nije potpuno bistra, te se nakon toga otpusti. Petroleterski sloj se ispire sa 50% alkoholom dotle, dok ne daje alkalnu reakciju, što se kontrolira fenoltaleinom, a zatim suši bezvodnim natrijevim sulfatom. Iz odvagute tikvice odestilira se petroleter, a ostatak suši oko 15 minuta na 100° uz češće puhanje zraka. Ostatak se otopi u 5—10 ml benzena i kromatografira preko aluminijskoga oksida.

Određivanje ugljikovodika

Filtrat, koji sadržava ugljikovodik, mora biti bistar. On se prenese u tikvicu za određivanje jednog broja, benzen odestilira, a ostatak suši u termostatu na 100° uz češće upuhavanje zraka (da se odstrane pare benzena), ohladi i važe.

Određivanje skvalenova broja

Ugljikovodici zaostali u tikvici otape se u 10 ml kloroforma. U tikvicu od 125 ml otpipetira se 5 ml kloroformne otopine ugljikovodika. Iz birete se dodaje 0,3 ml jodmonobromid-otopine na svaki mg supstancije. Tikvica se zatvori staklenim čepom i ostavi stajati u tami 15 minuta. Smjesi se doda 5 ml otopine kalijeva jodida i 50 ml vode, a suvišak joda titrira se s 0,1 n-otopinom

tiosulfata uz indikator skrob. Titar Hanuš-otopine odredi se slijepom probom uz iste uvjete. Izračunavanje: 1 ml 0,1 n-otopine joda odgovara 3,42 mg skvalena. Količina skvalena u svježem maslinovu ulju dobivenom iz prometa kretala se od 275—718 mg^{0/0}, prosječno 456 mg^{0/0} (tablica 1).

Tablica 1
Sadržaj skvalena u svježim maslinovim uljima

Broj uzorka	Podrijetlo	Boja ulja	Miris	Skvalenov broj
1.	Primošten	zelenkastožuta	normalan	436
2.	Murter	žučkastozelenkasta	normalan	564
3.	Makarska	žučkasta	normalan	477
4.	Zagreb, iz uljare	svijetlozelena	normalan	275
5.	Zagreb, iz uljare rafinirano	svijetlozelena	normalan	402
6.	Isto, sirovo	zelenkastožuta	normalan	370
7.	Isto, sirovo	zelenkastožuta	normalan	458
8.	Iz trgovine	žutozelenkasta	normalan	718
9.	Iz kućanstva	intenzivno žuta	normalan	369
10.	Iz kućanstva	svijetložuta prozirna	normalan	605
11.	Iz trgovine	žučkasta	normalan	290
12.	Iz trgovine	žučkastozelenkasta	normalan	305
13.	Iz trgovine	žučkastozelenkasta	normalan	621
14.	Iz trgovine	žučkastozelenkasta	normalan	555

Ostala istražena biljna ulja sadržavaju mnogo manju količinu skvalena. Ispitano je samo nekoliko vrsta, a količina skvalena se kretala od 5—28,7 mg^{0/0} (tablica 2).

Tablica 2
Sadržaj skvalena u nekim vrstama jestivih ulja

Broj uzorka	Vrsta ulja	Miris	Skvalenov broj
1.	Kikiriki, sirovo	normalan	22,5
2.	Soja, sirovo	normalan	15,0
3.	Repica, jestivo	užežen	5,0
4.	Konoplja, sirovo	normalan	20,5
	Konoplja, jestivo	užežen	7,5
5.	Suncokret, jestivo	normalan	14,0
6.	Kukuruzne klice, jestivo	normalan	28,7

U uljima od plodova masline, koja su dobivena vlastitim tiskanjem, a s pozitivnom Kreisovom reakcijom i užeženim mirisom, bio je sadržaj skvalena od 100—227 mg^{0/0}, prosječno 186 mg^{0/0} (tablica 3).

Nađena količina skvalena u skladu je s ispitivanjima, da ulja užežena mirisa imaju znatno snižen sadržaj skvalena (23, 26). Hadorn i Jungkunz (23) su eksperimentima potvrdili pretpostavku Grossfelda, da je u pokvarenim uljima sadržaj skvalena smanjen, dok je istodobno Kreisova reakcija na užeženost bila pozitivna, a peroksidni broj se pet puta povećao od početnog.

Tablica 3

Sadržaj skvalena u različnim vrstama maslinova ulja užežena mirisa

Broj uzorka	Vrsta	Podrijetlo	Boja ulja	Miris	Skvalenov broj
1.	Oblica	Jelsa	svijetlozelena	užežen	100
2.	Oblica	Jelsa	tamnozeleno	užežen	219
3.	Drobnica	Vela Luka	svijetlozelena	užežen	185
4.	Drobnica	Vela Luka	svijetložutozelenkasta	užežen	183
5.	Granbučela	Kali, Zadar	svijetlozelena	užežen	200
6.	Lastovka	Vela Luka	žutozelenkasta	užežen	180
7.	Lastovka	Iz prometa	svijetlozelena	užežen	205
8.	Miješano	Bibinje	svijetložuta	užežen	157
9.	Miješano	Kali, Zadar	tamnozeleno	užežen	227
10.	Miješano	Zagreb, iz uljare	svijetlozelena	užežen	205

ZAKLJUČAK

Odreden je sadržaj skvalena u različnim vrstama maslinova ulja. Ispitana su miješana ulja od plodova masline, nabavljena u prometu, zatim ulja tvorničke prerade i ulja od nekih definiranih vrsta dobivenih tiskanjem u laboratoriju: Oblica, Drobnica, Granbučela, Rošulja, Lastovka i Levantinka.

U tablicama 1 i 3 izneseni su eksperimentalni rezultati o skvalenovu broju svježih i užeženih ulja spomenutih vrsta maslina.

Osim toga su ispitana na sadržaj skvalena i biljna ulja: ulje od soje, repice, suncokreta, kikirikija, kukuruznih klica i konoplje (tablica 2).

Svježa maslinova ulja odlikovala su se visokim sadržajem skvalena, koji se kretao od 275—718 mg⁰%, prosječno 456 mg⁰%.

U maslinovim uljima užežena mirisa i pozitivne Kreisove reakcije sadržaj skvalena znatno je niži i iznosio je 100—227 mg⁰%, prosječno 186 mg⁰%.

U ostalim vrstama ispitanih ulja količina skvalena kretala se od 5—28,7 mg⁰%.

On the content of Squalene in the Olive oil

By F. Mihelić and J. Momirović

Summary

This paper brings the results of the examinations which have been carried out on samples of various kinds of olive and some other kinds of eatable oils.

The content of squalene in various kinds of olive oil has been determined.

Mixed oil bought in market, oil produced in factory and various kinds of olive oil obtained by pressing in the laboratory have been analysed. The oils obtained by pressing originate from the fruit of the following species: Oblica, Drobnica, Granbučela, Rošulja, Lastovka and Levantinka.

In the tables 1 and 3 the values of the squalene number of fresh and rancid oil of above mentioned kinds of olive are given.

The content of squalene in the following oils: soybean, rape, sunflower, peanut, hempseed and corn germ has also been determined.

Fresh olive oils showed high values of squalene number which amounted to 275—718, average being 456 mg⁰%.

In the rancid olive oils with positive Kreis test the content of squalene is considerable lower and amounted to 100—227, average being 186 mg^o/_o.

In the other kinds of analysed oils the quantity of squalene was from 5 to 46 mg^o/_o.

Literatura — References

- (1) P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1942, str. 63.
- (2) A. Bömer, Handbuch der Lebensmittelchemie, IV, Berlin 1933, str. 424, 597, 596, 710.
- (3) M. Tsujimoto, Ind. Eng. Chem. 8, 889 (1916); C. I 638 (1918).
- (4) M. Tsujimoto, Ind. Eng. Chem. 12, 63—73 (1920); C. I 862 i II 765 (1920).
- (5) Tatsuki Kunisaki, Chuta Hata, J. Chem. Soc. Japan, 65, 301 (1944); C. A. 42, 725 (1948).
- (6) M. Tsujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 144—153 (1935); C. A. 29, 4961 (1935).
- (7) N. A. Sörensen, J. Mehlurn, Acta Chem. Scand. 2, 140 (1948); C. A. 44, 1397 (1950).
- (8) J. A. Lovern, Biochem. J. 24, 866 (1930); C. A. 25, 224 (1931).
- (9) K. Täufel, H. Thaler, H. Schreyegg, Z. Lebensm. Unters. u. Forsch. 72, 394 (1936).
- (10) A. Dimter, Z. physiol. Chem. 270, 247 (1941).
- (11) E. Calandra u. P. Cattaneo, Rev. soc. argentina biol. 24, 276 (1948).
- (12) H. Sobel, J. Invest. Dermatol. 13, 333 (1949); C. A. 46, 4111 (1952).
- (13) MacKenna, R. M. B., V. R. Wheatley a. A. Wormal, Biochem. J. 48, XXXVIII (1951).
- (14) S. Čmelik, N. Petrak-Longhino, F. Mihelić, Biochem. Z. 322, 355 (1952).
- (15) H. Wieland, G. Contelle, Ann. 548, 270 (1941); C. A. 37, 2384 (1943).
- (16) H. Hadorn, R. Jungkunz, Mitt. Lebensm. Gebiete u. Hyg., 41, 435 (1950).
- (17) T. Thorbjarmarson, J. C. Drummond, Analyst 60, 23 (1935); C. II, 300 (1935).
- (18) A. Kuhn, H. Gerhard, Dtsch. Apoth.-Ztg, 56, 589 (1941), C. A. 27, 3225 (1943).
- (19) Marie Elisa Wohlers de Almeida, Rev. inst. Adolfo Lutz, 9, 123 (1949); C. A. 116, 3302 (1952).
- (20) K. Täufel, H. Thaler, G. Widmann, Biochem. Z. 300, 354 (1939).
- (21) J. Grossfeld, H. Timm, Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch. 77, 249 (1939).
- (22) E. Phillipe, H. Henzi, Mitt. Lebensm. u. Hyg. 35, 94 (1944).
- (23) H. Hadorn, R. Jungkunz, Mitt. Lebensm. u. Hyg. 40, 86, 90 (1949).
- (24) H. Hadorn, R. Jungkunz, Mitt. Lebensm. u. Hyg. 41, 443 (1950).
- (25) E. W. Eckey, L. P. Miller, Vegetable fats and oils, New York, 1954, str. 66.
- (26) P. Cattaneo, G. Karman, Anales asoc. quim. Argentina, 33, 110 (1945); C. A. 41, 288 (1947).