

Contribución al Estudio Químico del *Loxechinus albus* Mol. (Erizo del mar)

por

A. Pfister

(Recibido por la Redacción el 12-V-38)

Entre los muchos productos de pesca de nuestra costa marina, goza de especial estimación entre los consumidores, el erizo de mar, cuyas gonadas o lenguas, como vulgarmente se llaman estos órganos sexuales, se consumen al estado fresco o bien cocinados de diferentes maneras.

Se le atribuyen a estas lenguas un alto poder nutritivo y es, además, creencia general, que contienen una apreciable proporción de yodo, debido al sabor especial que tienen y que recuerda el de este metaloide, sabor que subsiste en la saliva aún después de haber consumido este producto.

El presente trabajo se emprendió a insinuación del Dr. H. Schwabe quien publicó en este Boletín, en el Tomo XI de 1936, un interesante trabajo sobre esta especie marina y de su parásito, el *Pinnotheres chil.* Edw.

Las gonadas necesarias para este estudio fueron puestas gentilmente a nuestra disposición por el señor director de la Escuela Industrial de Pesca de San Vicente, el Dr. don Juan Lengerich.

ESTUDIO DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LAS GONADAS

Humedad.—980 gramos de gonadas frescas y muy bien desarrolladas, se molieron, se evaporaron en una cápsula de porcelana al B. M. hasta sequedad y se completó la desecación a

la estufa a 100 grados hasta peso constante. El residuo seco pesaba 225,4 gramos, encontrándose por lo tanto un 77 % de humedad.

Materia grasa.—50 g del erizo desecado y finamente pulverizado se agotaron completamente en un Soxhlet con éter. Evaporado el disolvente orgánico, se obtuvo un residuo que pesaba 11,185 g que relacionados con material fresco daba un 5,185 % de una materia grasa de color amarillo anaranjado, sólida a la temperatura ordinaria y fusible a 30 grados.

Esta materia grasa dió reacción positiva de Liebermann para la colesteroína e igualmente resultó fuertemente positiva la reacción de Carr y Price para los carotinoides.

Investigación y valoración de la lecitina. Un gramo de la sustancia grasa se mezcló con 8 g de mezcla oxidante preparada con sales pro análisis de Merck (46 g K_2CO_3 , 35 g Na_2CO_3 y 25 g KNO_3) y se calcinó en un crisol de porcelana. En el producto de fusión se investigó fosfatos, obteniéndose un abundante precipitado con molibdato de amonio en medio nítrico; la investigación del azufre en este producto de calcinación, con cloruro de bario en medio clorhídrico, nos dió un resultado negativo.

El fósforo encontrado en la materia grasa nos hizo sospechar la presencia de lecitina. Para su investigación y valoración agotamos nuevamente 42 g de erizo desecado y finamente pulverizado, con éter, trasladamos la solución etérea a un vaso y eliminamos el disolvente por evaporación. Al residuo de 9,39 g de materia grasa obtenida, se agregó acetona anhidra, se entibió, agitó, dejó reposar y se decantó el disolvente. Este lavado con acetona se repitió tres veces. El residuo del vaso se calentó al B. M. para eliminar la acetona, se dejó enfriar en secador y se pesó, obteniéndose un residuo que relacionado con erizo fresco daba un 0,895 % de lecitina.

Este residuo era de consistencia pastosa, de color amarillo pardusco y de olor característico a lecitina; daba también la reacción de fosfatos después de la destrucción de la materia orgánica con mezcla oxidante.

Calentada una porción de esta pasta en un tubo de ensayo con KOH sólida, se desprendían vapores de trimetilamina con lo cual se identificaba el radical colina de la lecitina. Por su insolubilidad en acetona, por la reacción de fosfatos positiva y por la trimetilamina encontrada, quedaba comprobada la presencia de lecitina.

En esta sustancia también tratamos de investigar la presencia de otros lipoides que la suelen acompañar, como la cefelina y esfingomielina y para lo cual empleamos la reacción extremadamente sensible de las carbilaminas para la investigación de los radicales aminos primarios. Dicha reacción resultó negativa.

Cenizas.—La determinación de éstas se hizo por calcinación cuidadosa de un gramo de erizo desecado y desgrasado, obteniéndose un 15,64 % que con relación al producto fresco, nos daba un 2,792 %.

Un ligero análisis cualitativo de estas cenizas nos reveló la presencia de Na, K en cantidades apreciables. Además, encontramos indicios de S, Ca, Fe y fósforo. De los halógenos se encontró solamente el cloro en proporción de 1,065 % con relación a erizo fresco.

En vista del resultado negativo obtenido en la investigación de los halógenos bromo y yodo en las cenizas mencionadas, tratamos de investigarlos por el siguiente método: 10 g de erizo desecado se mezclaron con 80 g de mezcla oxidante, se colocó esta mezcla en un crisol de porcelana, se cubrió con 20 g de carbonato de sodio purísimo en polvo y se calcinó cuidadosamente, de manera que el fondo del crisol llegase a un rojo-oscuro apenas perceptible. El producto de calcinación se disolvió en agua, se neutralizó exactamente con HNO₃ y completó con agua a 500 cc. 50 cc. de este líquido se llevaron a un embudo de decantación, se agregó solución de nitrato de potasio, se aciduló con HCl y añadió engrudo de almidón, no produciéndose la coloración azul que nos debía revelar el yodo.

Para la investigación del bromo tomamos otros 50 cc. del mismo líquido, agregamos 20 cc. de permangato al 1 x 1,000, 10 cc. de ácido sulfúrico al 10 % y se agitó con tetracloruro de carbono en un embudo de decantación, el disolvente orgánico se recibió en otro embudo de decantación y se agitó con solución de yoduro de potasio y engrudo de almidón. Tampoco se obtuvo coloración en este caso.

La ausencia del yodo en esta especie marina nos llamó la atención, especialmente después de la lectura de los trabajos de Lunde y colaboradores de Oslo, relacionados con la investigación de este metaloide en los productos de pesquería noruega (Iodinnholdet i norsk fisk og fiskeprodukter—av G. Lunde, K. Closs, H. Haaland og S. O. Madsen—1928).

Temíamos, pues, que el metaloide se hubiera evaporado en la calcinación al estado de yoduro a pesar de todas las cautelas tomadas en este caso, o bien, que existiera en el erizo en proporción tan baja que la presencia de él, no hubiera sido posible establecerla por los métodos analíticos empleados.

Después de numerosísimas tentativas y ensayos previos y no pudiendo adoptar el método de von Fellenberg modificado por los autores mencionados, debido a la falta de material de laboratorio apropiado, optamos por el siguiente modus operandi, en parte semejante al indicado por las Farmacopeas Suiza e Inglesa para la valoración del yodo en la glándula tiroidea y la tiroxina.

Cubrimos el fondo de un crisol de porcelana de 3,5 cm. de diámetro con una capa de 5 gramos de carbonato de sodio en polvo pro analysi de Merck y a continuación se agregó una mezcla de un gramo de erizo desgrasado y seco con 10 g de mezcla oxidante; el crisol se llenó después con otra porción de carbonato de sodio y se cubrió con un crisol de 4 cm. de diámetro, se invirtieron los crisoles y se llenó el espacio que quedaba entre ellos con carbonato de sodio, quedando cubierto el crisol interior más

pequeño, hasta el margen, sobresaliendo escasamente el rónde de éste.

Ahora se calentó el crisol exterior con un Bunsen, lentamente al principio, aumentando gradualmente la temperatura, llegando ésta a un rojo apenas perceptible. Se suspendió el calentamiento a los veinte minutos, se dejó enfriar y se disolvió el producto de fusión en un vaso con 300 cc. de agua, lavando los crisoles con otros 50 cc. del mismo líquido.

Al líquido acuoso alcalino filtrado, se agregaron después 10 gotas solución metilorange, se aciduló con ácido fosfórico hasta ligera coloración rosada, se añadió 0,10 g metabisulfito en 10 cc. de agua, se agitó y agregó a continuación cantidad suficiente de agua de bromo hasta obtener una coloración amarilla persistente. Después de agregar 0,10 g de talco, se hizo hervir durante diez minutos para eliminar el bromo, se dejó enfriar, se adicionaron 5 gotas de solución de salicilato de sodio al 5 %, 5 cc. de solución de yoduro de potasio, 5 cc. de ácido fosfórico y se tituló el yodo libre con hiposulfito N/200 empleando una microbureta. Se gastaron 1,15 cc. de hiposulfito de sodio y correspondiendo a cada cc. de esta solución 0,000635 de yodo, se obtuvo un

$$1,15 \cdot 0,000635 \cdot 100 = 0,01217 \% \text{ de yodo para el erizo seco}$$

6

y desgrasado, o sea, 0,00217 % para el erizo fresco.

El porcentaje anotado corresponde al término medio de tres valoraciones cuyas diferencias no eran mayores de un 5 %.

Hecha la prueba en blanco con igual cantidad de carbonato de sodio y de mezcla oxidante que la empleada en el método descrito, se obtuvo solamente un indicio de yodo no evaluable.

Este trabajo se inició a mediados de 1936, se suspendió temporalmente por diversos motivos y se reinició a principios de 1937.

A mediados de Noviembre de 1937 volvimos a investigar yodo en un erizo fresco. Debido a la época en que se compró estos ejemplares, sus gonadas se encontraban poco desarrolladas y el peso medio de 57 gramos por erizo, equivalía más o menos a la mitad de lo que pesaban las anteriormente empleadas.

Para la valoración del yodo utilicé en este caso un método algo distinto al anterior. 57 gramos de erizo fresco se molieron y colocaron en un matríz redondo de 1000cc., se agregó 100 g de agua, 8 g de KOH (no se usó Na OH por la cantidad notable de yodo que contenía este álcali), se calentó el matríz con refrigerante de reflujo durante cuatro horas, al cabo de las cuales se había disuelto toda la materia orgánica. El líquido obtenido se evaporó al B. M., al residuo algo húmedo se agregó 20 g de carbonato de sodio purísimo, seco, se evaporó a sequedad y se pesó, obteniéndose 37,5 gramos.

De este polvo se tomó un gramo y se valorizó el yodo como en el caso anterior. El dosaje en blanco en el total de la KOH y carbonato de sodio empleados, dió una cantidad no evaluable de yodo.

Para el gramo de mezcla desecada que en este caso correspondía a 1,5466 g de material fresco se gastaron 0,2 cc. de solución de hiposulfito N/100 medidos en microbureta lo que dió un $0,2 \cdot 0,00127 \cdot 100 = 0,000273$ % de yodo.

6 . 1,5466

Materia proteica.—La valoración de este componente se efectuó por el método clásico de Kjeldahl, empleando 0,5 g de erizo seco y desgrasado con lo cual se eliminaba del cálculo el nitrógeno lecitínico, encontrándose la siguiente proporción de materia proteica:

HCl N/	20.20 cc.
Na OH N/	16.34 CC.

HCl combinado con amoníaco 3.86 cc.

$3,86 \cdot 0,014 \cdot 6,25 \cdot 200 = 68,8$ % en el erizo desgrasado y seco del cual equivalen 17,8 g a 100 de erizo fresco.

$17,80 \cdot 68,8 = 12,284$ %.

100

En resúmen, se encontró para las gonadas de erizo la siguiente composición centesimal:

Humedad	77	%
Materia grasa	4,25	»
Lecitina	0,895	»
Materias proteicas	12,284	»
Cenizas	2,792	»
Sustancia no determ.	2,779	»

Después de labobriosas investigaciones se logró comprobar la presencia del yodo, estableciéndose que el erizo fresco contenía 0,00217 %. En una muestra distinta se encontraron 0,00273 %. De los demás halógenos se encontró el cloro en proporción apreciable; la presencia del bromo no se pudo comprobar, pero es de suponer que ha de encontrarse en cantidades mínimas y para cuya valoración se requeriría, lo mismo que en el caso de yodo, de métodos analíticos apropiados.

Observando el cuadro analítico presentado más arriba, se confirma la creencia popular del valor alimenticio de este marisco, pues contiene los elementos principales que necesita el organismo para la vida, es decir, las proteínas, materia grasa, lecitina y metales en combinación orgánica e inorgánica, como el Ca, Fe, K y Na. En la parte insaponificable del aceite ha de encontrarse seguramente el factor vitamínico D, habiendo nosotros comprobado con la reacción del $SbCl_3$ la presencia de un carotinoide que posiblemente sea idéntico al encontrado en el erizo del mar europeo y que presenta la acción fisiológica de la vitamina A.

