

45. Scipione ANSELMi e Adriana CESARI. — **La ricerca dell'olio di sesamo nella margarina e nei grassi simili, aggiunti di sostanze coloranti (*)**.

Riassunto. — Dopo aver riportato e discusso i vari sistemi esistenti in letteratura circa la ricerca dell'olio di sesamo nella margarina e grassi simili aggiunti di sostanze coloranti, che con solo acido cloridrico impartiscono al prodotto in esame un'intensa colorazione rossa, gli AA. passano a descrivere un metodo da loro proposto tendente ad eliminare i dubbi che possono sorgere con l'applicazione delle reazioni descritte in letteratura.

Questo metodo, che viene messo a confronto con la reazione al cloruro stannoso, è basato essenzialmente sull'estrazione del principio cromogeno dell'olio di sesamo per mezzo di alcool etilico. L'estratto alcolico, previamente decolorato con carbone attivo, viene evaporato a bagno maria e sul residuo oleoso viene eseguita la reazione al furfurolo ed acido cloridrico.

Résumé. — Les A.A. illustrent et discutent les différentes méthodes de détermination de l'huile de sésame dans la margarine et dans les graisses similaires avec adjonction de substances colorantes qui, en présence de l'acide chlorhydrique seulement, donnent au produit examiné une couleur rouge intense. Ils proposent ensuite une méthode de recherche qui élimine les doutes surgissant lors de l'application des réactions décrites dans la littérature sur le sujet.

Ils comparent leur méthode avec la réaction au chlorure stanneux; leur méthode est basée essentiellement sur l'extraction du principe chromogène de l'huile de sésame avec de l'alcool éthylique. L'extrait alcoolique est décoloré d'abord avec du charbon actif, il est ensuite évaporé en bain-marie; pour terminer on procède à la réaction au furfurole et à l'acide chlorhydrique sur le résidu huileux.

Summary. — After a review and discussion of the various systems reported in the literature concerning the determination of sesam-oil and similar fatty substances in margarine, containing artificial colourings which yield an intensive red colour with hydrochloric acid, the authors describe their own method, which appears suited to eliminate the doubts due to the use of the current methods.

(*) Presentato al VI Congresso Nazionale di Chimica e XXIII Congrès de Chimie Industrielle - Milano, 17-23 settembre 1950.

This method, comparable to the reaction with chloric tin is based upon the extraction of the chromogenic principle of sesam oil by means of ethyle alcohol. After decoloration by means of active charcoal, the alcoholic extract is evaporated in a water bath and the reaction with furfural and hydrochloric acid is carried out on the oily residue.

Zusammenfassung. — Nach Wiedergabe und Besprechung der Literaturangaben betreffs Sesamölnachweis in Margarine und ähnlichen Fettsubstanzen, die Farben enthalten, die mit Salzsäure allein der Substanz eine intensive Rotfärbung verleihen, beschreiben die Verfasser eine eigene Methode, die geeignet ist, die den bereits angegebenen Methoden anhaftenden Zweifel zu beseitigen.

Diese Methode, die mit der Zinkchlorürreaktion verglichen wird beruht im Grunde auf der Extraktion der farbengebenden Prinzips des Sesamöles durch Äthylalkohol. Der alkoholische Extrakt, der zunächst durch aktive Kohle entfärbt wird, wird im Wasserbad verdampft, und auf dem öligen Rückstand wird die Reaktion mit Furfural und Salzsäure ausgeführt.

L'uso di sostanze coloranti artificiali nella preparazione della margarina e di altri grassi similari commestibili può, molte volte, intralciare la ricerca, normalmente di facile attuazione, dell'olio di sesamo, che detti grassi debbono contenere, come denaturante, nella proporzione del 5%. La causa di questo intralcio sta nel fatto che molte delle sostanze coloranti artificiali usate dall'industria margariniera, fanno assumere al grasso, cui esse sono mescolate, un'intensa colorazione rossa per semplice trattamento con acido cloridrico.

La questione, per quanto annosa, è ritornata di attualità perchè le recenti provvisorie disposizioni che ripristinano la preparazione ed il commercio di questi grassi e quelle definitive in corso di elaborazione, permettono l'impiego di coloranti, che era stato vietato per ragioni ben plausibili, con la Legge 19 maggio 1930, n 777.

Data l'importanza dell'argomento, che coinvolge anche l'abusiva colorazione degli olii vegetali, molti Autori, in passato, hanno eseguito studi e ricerche per stabilire con precisione la natura del pigmento cromogeno responsabile della colorazione che si ottiene nella reazione al furfuralo ed acido cloridrico, e per eliminare le cause che possono interferire nella

esecuzione di questa reazione, come l'olio di oliva anormale proveniente da determinati Paesi e la presenza di sostanze coloranti. Furono, pertanto, proposte altre reazioni usando aldeidi come la vaniglina, l'eliotropina, la benzaldeide o reagenti come il pirogallolo ed acido cloridrico, acido nitrico ed acqua ossigenata, acido solforico — alcool etilico ed acqua od altre sostanze.

Oltre a queste ed altre reazioni di rapida esecuzione, esistenti in letteratura, sono stati proposti, specialmente quando la ricerca deve eseguirsi in presenza di sostanze coloranti, metodi abbastanza laboriosi basati o sull'estrazione per mezzo di acidi della sostanza cromogena dell'olio di sesamo dal prodotto in esame oppure ricercandola sull'insaponificabile. Così SPRINKEMEYER e WAGNER ⁽¹⁾ trattano più volte con acido acetico concentrato l'olio in esame e neutralizzano il liquido acido ottenuto, ridotto su bagno maria a piccolo volume, con soluzione di idrato di bario. Dopo saponificazione evaporano la soluzione a bagno maria ed esauriscono il residuo seccato, con etere di petrolio. In questo modo gli Autori estrarrebbero la sostanza cromogena dell'olio di sesamo, mentre le sostanze coloranti rimarrebbero nel residuo saponoso. Eseguono, quindi, la ricerca con furfurolo ed acido cloridrico sul residuo dell'estratto etero.

E. RUPPOL e A. SMATS ⁽²⁾ eseguono, invece, la ricerca con la stessa reazione, sull'insaponificabile estratto da cm³ 50 di prodotto, previo lavaggio della soluzione etera con acido cloridrico di $D = 1,125$.

G. DORTA ⁽³⁾, in un'ampia e dettagliata relazione, riassume i principali studi eseguiti dai vari Autori al riguardo e, dopo aver riportato le varie opinioni sull'identità della sostanza generatrice delle diverse reazioni cromatiche dell'olio di sesamo, conclude che la reazione al furfurolo ed acido cloridrico non può essere infirmata dall'anormale comportamento di alcuni oli di oliva. Infatti, basta aggiungere allo strato acido, come consiglia CARLINFANTI, un poco di acqua per verificare se la colorazione sia dovuta all'olio di sesamo oppure ad un olio d'oliva di speciale provenienza, mentre, nell'altro caso citato, cioè la rancidità, l'interesse di svelare la presenza di olio di sesamo è relativo, in quanto il prodotto non è più commestibile.

Per quanto riguarda la presenza di sostanze coloranti, che con acido cloridrico divengono rosse, molti Autori consigliano, prima di eseguire la reazione al furfurolo ed acido cloridrico, il preventivo lavaggio del grasso con acido cloridrico diluito ($D = 1,125$). Le opinioni al riguardo sono discordi, in quanto, dalle cognizioni acquisite, il principio cromogeno dell'olio di sesamo risulta solubile, in acidi diluiti. Maggiore attendibilità in questi casi viene, invece, data alla reazione di SOLTZIEN, che consiste

nel trattare il grasso in esame con una soluzione fortemente cloridrica di cloruro stannoso. Una colorazione rossa dello strato acido dimostra la presenza di olio di sesamo. Questa reazione, basata essenzialmente sull'azione riducente del reattivo, non sembra sia dovuta allo stesso principio cromogeno che genera la colorazione rossa nella reazione al furfurolo ed acido cloridrico. Anche questa reazione può fallire in presenza di acidi liberi e la sua specificità per l'olio di sesamo viene discussa in quanto non attribuibile allo stesso principio cromogeno che dà la reazione al furfurolo. Inoltre in presenza di curcuma si ha una reazione positiva a freddo, negativa a caldo. La tecnica per eseguire la reazione di SOLTZIEN è descritta in letteratura in vario modo. SOLTZIEN la esegue direttamente, e, secondo questa indicazione, molti Autori la impiegano nello stesso modo. BEYTHIEN ed altri Autori, invece, aggiungono la soluzione di cloruro stannoso dopo aver preventivamente sciolto il grasso in etere di petrolio.

Poichè dalla letteratura riportata può nascere qualche dubbio sull'effettivo valore da attribuire alle due reazioni considerate, dubbio che potrebbe inficiare un giudizio, che, necessariamente, deve essere dedotto dal risultato di esse, abbiamo ritenuto opportuno eseguire delle serie di esperienze onde poter stabilire una tecnica che potesse assicurare il normale svolgimento delle reazioni e poterne trarre un giudizio netto e sicuro.

Ciò che a noi maggiormente interessa è di eliminare la difficoltà che deriva dalla presenza di sostanze coloranti che per sola aggiunta di acido cloridrico impartiscono al grasso una colorazione che può mascherare quella caratteristica dovuta al sesamo. A questo scopo abbiamo preso in esame i seguenti coloranti, solubili nei grassi, prodotti dalla ditta ACNA: Rodanina B. base, Somalia 2 G, Somalia 2 R, Sudan I, Giallo ai grassi, Bruno ai grassi 846, ed altre quattro soluzioni di coloranti gentilmente forniteci dalla Associazione Lattiero Casearia e prelevate in diversi margarifici. Con i prodotti solidi preparammo delle soluzioni sature alla temperatura ambiente di 18-20°C in olio puro di oliva. (Tabella n. 1).

Con un grasso, che aveva dato esito negativo sia al saggio con furfurolo ed acido cloridrico, sia a quello con cloruro stannoso, furono preparate tre serie di campioni e precisamente una con aggiunta di solo colorante, una con solo olio di sesamo, nella quantità prescritta del 5% ed una con il colorante e con l'olio di sesamo in quantità, questo, uguale alla precedente. Le ultime due serie furono ripetute con cinque campioni di olio di sesamo raffinato, prelevati in diversi margarifici. Essi davano alle due accennate reazioni la colorazione caratteristica, ad eccezione di uno che non dava quella al cloruro stannoso mentre dava quella al furfurolo. Anche i campioni di grasso preparati col 5% di essi diedero lo stesso risultato, beninteso, ad eccezione di quelli preparati col campione di olio

TABELLA 1.

N. del campione	Nome del colorante	Colorazione assunta dal grasso	Colorazione ottenuta con HCl	
			strato acido	strato grasso
1	miscela	giallo	giallo arancio	arancio
2	miscela	giallo	giallo arancio	arancio
3	miscela	giallo	giallo arancio	arancio intenso
4	miscela	giallo	giallo arancio	arancio
5	Somalia III	giallo	non si colora	tal quale
6	Rodanina B base	giallo paglierino	leggermente roseo	rosa arancio pallido
7	Somalia IV	giallo	non si colora	tal quale
8	Somalia 2 G.	giallo	giallo rosato	arancio intenso
9	Somalia 2 R.	giallo arancio	leggermente roseo	arancio intenso
10	Sudan I	giallo oro	rosa	arancio
11	Giallo ai grassi	giallo canario	rosa intenso	arancio intenso
12	Bruno ai grassi 846	avana	rosa pallido	arancio

di sesamo che non diede la reazione al cloruro stannoso, ma che con furfurolo diede la caratteristica colorazione. L'aggiunta del denaturante al grasso, preventivamente fuso deacquificato e filtrato, fu eseguita a caldo (50-60°C.) in modo da ottenere una perfetta mescolanza. Sopra i campioni così preparati furono eseguiti i seguenti saggi:

1) trattamento con acido cloridrico e con acido cloridrico e furfurolo.

I campioni con solo colorante assunsero colorazione rossa per aggiunta di acido cloridrico; la colorazione era più intensa nello strato grasso, meno intensa, ed alle volte ridotta a semplice sfumatura rosea, nello strato acido.

I campioni aggiunti di olio di sesamo, e di colorante hanno dato con il reattivo al furfurolo colorazione rossa intensa nello strato grasso, meno intensa in quello acido. Il confronto fra le colorazioni così ottenute con quelle avute aggiungendo agli stessi campioni solamente acido cloridrico ha messo in evidenza una lieve differenza nell'intensità di colore nello strato acido. Infatti lo strato acido della prova con furfurolo appariva più colorato rispetto a quello della prova senza. Il confronto fu eseguito comparando fra loro i campioni preparati con lo stesso colorante e lo

stesso campione di olio di sesamo. Pur avendo rilevato questa differenza, siamo del parere che essa non possa costituire un elemento da porre a base di un giudizio decisivo, data la responsabilità delle conseguenze che esso può apportare.

Poichè B. HEPNER (4), e H. HELLER (5), riportano che la reazione al furfurolo ed acido cloridrico non viene data dall'olio di sesamo raffinato o riscaldato a 180°-200°C, abbiamo riscaldato per mezz'ora a 200° C un campione di olio di sesamo raffinato e lo abbiamo mescolato, in ragione del 5%, ad olii e grassi. Su queste miscele abbiamo eseguito la reazione al furfurolo ed acido cloridrico ottenendo reazioni positive con colorazioni di intensità e tonalità uguali a quelle ottenute con miscele di confronto alla stessa percentuale di olio di sesamo non riscaldato. Gli stessi risultati abbiamo ottenuto con la reazione al cloruro stannoso.

Particolare attenzione è stata rivolta alla rancidità dei campioni, che, secondo molti Autori, farebbe fallire la reazione al furfurolo ed acido cloridrico. Abbiamo perciò preparato dei campioni di grasso con olio di sesamo al 5%, ed anche con minori percentuali e li abbiamo lasciati per qualche mese all'influenza della luce, dell'aria e della temperatura ambiente, che oscillò fra i 25 e 35° C. Anche su questi campioni, fortemente irranciditi, sia la reazione al furfurolo sia quella al cloruro stannoso fu sempre riscontrata positiva anche con percentuali di olio di sesamo minori del 5%. Però abbiamo dovuto notare che l'intensità della colorazione, per quei campioni a bassa percentuale di olio di sesamo (0,5-1%), era leggermente inferiore a quella che si ottiene con prodotti allo stato fresco. Anche F. BOLM (6) trovò, in sue esperienze, la stessa variazione. Altra riprova di tale fatto ci viene data dalla nostra quasi quotidiana pratica, in quanto molte volte dobbiamo confermare o meno la presenza di olio di sesamo in campioni di margarina e di olio preparati da parecchi mesi, ed anche anni, e conservati senza alcuna speciale precauzione. L'osservazione dello stesso BOLM che alcuni campioni di etere di petrolio da lui usati possono far fallire la reazione al furfurolo non fu potuta confermare in quanto alcuni campioni di etere di petrolio da noi usati davano, da soli, agitandoli con acido cloridrico e furfurolo delle colorazioni viola simili a quelle dell'olio di sesamo;

2) trattamento con soluzione fortemente cloridrica di cloruro stannoso.

Questa reazione fu eseguita sui campioni sia direttamente sia preventivamente sciolti in etere di petrolio, come consiglia BEYTHIEN. L'uso di etere di petrolio presenta l'inconveniente che nel riscaldamento, pur prendendo ogni precauzione, riesce difficile evitare che lo strato eterico entri in ebollizione. Inoltre, abbiamo notato che alcuni campioni di etere di petrolio da noi usati, quando venivano da soli dibattuti con il reattivo impartivano

a questo una colorazione simile a quella che si ottiene in presenza di olio di sesamo. Abbiamo potuto stabilire che la colorazione era dovuta alle parti più pesanti presenti nell'etere di petrolio e che distillavano sopra i 50° C. Avemmo cura, prima di eseguire l'esperienze, in presenza di etere di petrolio, di saggiarlo con il reattivo.

L'applicazione di questa reazione, considerata, salvo i casi di presenza di acidi liberi, dalla maggior parte degli Autori come la più sicura e consigliata specialmente in presenza di sostanze coloranti artificiali, ci ha portato, spesse volte a risultati alquanto discordanti. Infatti, come si è detto, la reazione è fallita con un campione di olio di sesamo puro. Non si può attribuire questo anormale comportamento a presenza di acidi liberi, come viene riportato dalla letteratura, perchè l'olio di sesamo non era affatto acido (acidità totale espressa in acido oleico per cento grammi, grammi 0,85).

L'influenza degli acidi liberi fu presa in esame e da esperienze condotte su campioni di olio di sesamo aggiunti di acido oleico, abbiamo potuto stabilire che anche in presenza di un'acidità totale, espressa in acido oleico per cento grammi, di grammi 6-7, abbiamo ottenuto delle reazioni positive della stessa intensità di quelle che si ottengono con campioni di olio di sesamo a normale acidità (0,5-1%). Esperienze condotte aggiungendo a campioni di grasso olio di sesamo acidificato hanno dato anch'esse colorazioni di intensità uguale a quelle di campioni di grasso preparati con la stessa percentuale di olio di sesamo a normale acidità. Inoltre campioni di grasso preparati con solo il 0,5% di olio di sesamo, ad acidità normale, diedero reazione positiva anche dopo alcuni mesi dalla loro preparazione. Questi campioni, che erano rimasti all'aria e alla luce per questo periodo, erano fortemente irranciditi. Abbiamo anche avuto occasione di eseguire la reazione sopra un olio di arachide prodotto nel 1929, e preparato alla stessa data con il 5% di olio di sesamo, ottenendo risultati nettamente positivi. Sullo stesso campione anche la reazione al furfurolo ed acido cloridrico fu nettamente positiva.

Con un grasso, fornitoci da un margarificio, si ebbe reazione negativa per l'olio di sesamo con la reazione al furfurolo ed acido cloridrico, mentre si ebbe positiva con cloruro stannoso. Con altro grasso, fornitoci da altro margarificio, che aveva dato reazione negativa col cloruro stannoso, si ebbero per aggiunta di alcuni coloranti reazioni nettamente negative ed altre dubbie o leggermente positive, specialmente all'osservazione a 75-80° C. Inoltre un grasso colorato con Rodanina B. base non fu possibile decolorarlo anche per aggiunta del doppio volume di reattivo.

Abbiamo anche voluto sperimentare il comportamento del cloruro

stannoso nei riguardi di altri olii vegetali e di campioni di olio d'oliva anormale. Nelle tabelle 2^a e 3^a sono riportati i risultati ottenuti. Dall'esame di essi si rileva che la reazione è positiva in alcuni olii vegetali diversi dal sesamo ed in campioni di olio di oliva in cui si deve escludere la presenza di olio di sesamo, in quanto la colorazione ottenuta con furfurolo ed acido cloridrico scompariva per aggiunta di acqua. Così non possiamo confermare quanto asseriscono P. DELTOUR (7) ed altri circa la negatività della reazione al cloruro stannoso con olio di oliva anormale.

La conclusione che si può trarre da tutte le esperienze eseguite è che la reazione al cloruro stannoso, pur rappresentando un metodo che in molti casi può dare degli ottimi risultati, ha bisogno di essere confermata in quanto essa non è strettamente specifica per l'olio di sesamo;

3) i campioni di grasso aggiunti di colorante e quelli aggiunti di colorante e olio di sesamo sciolti in etere etilico furono trattati con carbone attivo. Dalla soluzione, filtrata dopo mezz'ora di riposo, si evaporò l'etere ed il residuo grasso fu saggiato con furfurolo ed acido cloridrico. Prima di eseguire questa reazione ci si assicurò, aggiungendo acido cloridrico, che il grasso fosse stato completamente decolorato. La completa decolorazione richiese, alle volte, un doppio trattamento con carbone attivo. La reazione al furfurolo ed acido cloridrico risultò positiva, ma non così intensa come quella che si ottenne con i campioni preparati senza colorante con il 5% di olio di sesamo e spesse volte negativa con quantità minori. Il trattamento con carbone attivo eseguito direttamente a caldo su grasso, preventivamente fuso deacquificato e filtrato, diede gli stessi risultati.

Contrariamente a quanto affermano alcuni Autori il carbone attivo assorbe, oltre il colorante, anche una parte della sostanza cromogena responsabile della colorazione rossa della reazione al furfurolo, specialmente se la decolorazione viene eseguita direttamente sul campione di grasso;

4) esaurimento del colorante per mezzo di alcool metilico ed etilico al 5% di acido cloridrico.

Questo metodo diede buoni risultati in quanto la reazione al furfurolo ed acido cloridrico fu positiva, benchè, anche in questo, caso, di intensità più attenuata rispetto a quella ottenuta direttamente sul grasso aggiunto solamente di olio di sesamo, anche con quantità inferiori al 5% e non inferiori al 2% di olio di sesamo. Con questo trattamento una parte della sostanza cromogena dell'olio di sesamo viene asportata dall'alcool acido. Esso offre l'inconveniente che per avere un grasso per-

TABELLA II

N. ordine	Campione	Reazione di Soltzien		Reazione con furfurolo		Con HCl conc. dopo 10 minuti	Osservazioni
		a 40° C	a 83° C	Dopo 10 minuti	dopo aggiunta di acqua		
1	Olio di oliva	rossiccio	positiva	marrone scuro	scompare	giallo verde	Tutti i campioni furono analizzati per escludere la presenza di altri oli di semi.
2	Olio rettificato B	giallo	giallo rosato	marrone	scompare	giallastro	
3	Olio oliva con rett. A	tal quale	giallo rosato	marrone	scompare	giallastro	
4	Olio di oliva	tal quale	positiva	marrone grigio	scompare	giallo verde	
5	Olio di oliva	giallo rosato	positiva	marrone scuro	scompare	verde pallido	
6	Olio di oliva	giallo rosato	positiva	marrone scuro	scompare	verde pallido	
7	Olio oliva con rett. A	giallo	rosso arancio	marr. rossastro	scompare	verde giallastro	
8	Olio di oliva	giallo	rosso arancio	marr. rossastro	scompare	verde giallastro	
9	Olio di oliva	giallo rosato	positiva	marrone scuro	scompare	verde giallastro	
10	Olio di oliva	giallo rosato	rosso arancio	marrone grigio	scompare	verde giallastro	
11	Olio oliva con rett. A	negativa	negativa	negativa	negativa	giallastro	
12	Olio oliva con rett. A	negativa	negativa	negativa	negativa	giallastro	
13	Olio di arachide raff.	rosa	positiva netta	negativa	negativa	giallastro	
14	Olio di arachide raff.	giallo	giallo intenso	bruno	scompare	marrone	
15	Olio di arachide raff.	tal quale	rosea	marrone chiaro	diminuisce e diventa rosea	giallastro	

	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale
17	Olio di nocciolo					
18	Olio di semi di the	giallo	giallo rosso	giallo avana	scompare	giallo pallido
19	Olio granone greggio	giallo aranc.	rosso arancio	marrone scuro	diminuisce	giallo
20	Olio di mais	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale
21	Olio di soja raff.	rosa	intensa	rosea	diminuisce	tal quale
22	Olio di soja raff.	tal quale	tal quale	negativa	negativa	tal quale
23	Olio di soja greggio	tal quale	rosa	grigio scuro	scompare	giallastro
24	Olio di colza	negativa	negativa	negativa	negativa	negativa
25	Olio di senape	tal quale	tal quale	avana roseo pal.	scompare	tal quale
26	Olio di neuk greggio	rosa	positiva netta	rosa viola	diminuisce	tal quale
27	Olio di lino	giallo	giallo rosso	marrone	diminuisce	giallo avana
28	Olio di cocco greggio	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale
29	Olio di cocco raffinato	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale
30	Olio di cocco (Ceylon)	tal quale	tal quale	negativa	negativa	tal quale
31	Burro idrogenato	giallo	giallo	marrone chiaro	scompare	tal quale
32	Olio arachide idrogen.	tal quale	tal quale	sfumatura rosa	scompare	tal quale
33	Olio di cocco idrogen.	tal quale	tal quale	sfumatura rosa	scompare	tal quale
34	Olio di cocco idrogen.	tal quale	tal quale	negativa	negativa	tal quale
35	Olio cocco idrog. raff.	tal quale	tal quale	negativa	negativa	tal quale
36	Olio oliva idrogenato	tal quale	giallo avana	rosa arancio	scompare	tal quale
37	Olio di vaselina	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale	tal quale

Questi campioni furono preparati nel 1936 e da quel tempo conservati in barattoli al riparo dalla luce e dall'aria. Tutti davano leggermente positiva la reazione di Kreis per la rancidità.

TABELLA III

N. ordine	Campione	Reazione di Soltzien		Reazione al furfurolo		Con HCl conc. dopo 10 minuti	Osservazioni
		a 40° C	a 80° C	Dopo 10 minuti	dopo aggiunta di acqua		
1	Olio oliva (Puglia)	rosa	rosa arancio	positiva debole	scompare	giallo verdastro	Tutti i campioni furono analizzati per escludere la presenza di altri oli di semi.
2	Olio oliva (Puglia)	rosa pallido	rosa arancio int.	positiva debole	grigio	giallo verdastro	
3	Olio oliva (Puglia)	rosa pallido	rosa arancio int.	positiva debole	scompare	giallo verdastro	
4	Olio oliva (Puglia)	rosa pallido	rosa arancio	positiva debole	scompare	giallo verdastro	
5	Olio oliva (Puglia)	rosa pallido	rosa arancio	positiva debole	scompare	giallo verdastro	
6	Olio oliva (Puglia)	rosa pallido	rosa arancio	positiva debole	scompare	giallo verdastro	
7	Olio oliva (Puglia)	rosa pallido	rosa aranc. deb.	positiva debole	scompare	giallo verdastro	
8	Olio oliva (Puglia)	rosa pallido	rosa aranc. deb.	positiva debole	scompare	giallo verdastro	
9	Olio oliva (Puglia)	rosa pallido	rosa aranc. deb.	positiva debole	scompare	giallo verdastro	

fettamente esente da colorante bisogna eseguire, anche lavorando a caldo ed usando ciascuna volta il doppio volume di alcool rispetto a quello del grasso, quattro e spesso anche sei lavaggi. Tutto ciò rende il metodo lungo e di non pratica attuazione;

5) il metodo indicato da SPRINKMEYER e WAGNER (1), fu da noi sperimentato e sul residuo dell'estratto etero fu eseguita sia la reazione al furfurolo ed acido cloridrico sia quella al cloruro stannoso. I risultati ai quali siamo pervenuti non ci permettono di poter consigliare l'impiego di detto metodo, perchè, mentre sul grasso aggiunto solamente di olio di sesamo abbiamo avuto colorazioni nette e sul solo grasso reazioni decisamente negative, in esperienze eseguite su grasso solamente colorato e su grasso colorato ed aggiunto di olio di sesamo abbiamo ottenuto delle colorazioni di quasi uguale intensità. Ciò è dovuto al fatto che il colorante non rimane completamente nel residuo saponoso, ma viene estratto dall'etere di petrolio che appare colorato.

Inoltre il metodo, come abbiamo detto, è alquanto laborioso e non è privo di inconvenienti fra i quali la difficile separazione dell'acido acetico dallo strato oleoso, a causa della formazione di emulsioni, e il non possibile completo essiccamento del residuo saponoso, tanto che per avere un prodotto abbastanza secco da poter essere sottoposto all'azione dell'etere di petrolio, abbiamo dovuto aggiungervi solfato di sodio anidro.

Dato che l'applicazione di questi metodi poteva per cause diverse o non essere pratica o fallire, abbiamo cercato di eseguire la reazione al furfurolo ed acido cloridrico sull'estratto alcoolico del grasso. In questo modo la reazione veniva ad essere condotta su maggiore quantità di sostanza cromogena. Si applicò, modificandolo, il metodo di R. LUCENTINI (8) che, benchè criticato da E. RUPPOL e A. SMATS (2), in altre occasioni ci aveva dato buoni risultati. Nella sua pratica attuazione il metodo che abbiamo applicato fu il seguente:

50 cm³ di grasso aggiunto del doppio volume di alcool etilico neutro, furono riscaldati a ricadere su b. m. bollente per un quarto d'ora. Si raccolse il liquido alcoolico, che, per quei campioni con colorante, appariva più o meno intensamente colorato, e si trattò con poco carbone attivo.

Il liquido incolore, così ottenuto, fu evaporato su b. m. Il residuo oleoso, che nella maggior parte dei casi era costituito da uno o due centimetri cubici, fu saggiato con furfurolo ed acido cloridrico, ottenendo sempre reazione positiva. Le prove di confronto eseguite sopra i campioni di grasso non aggiunti di olio di sesamo, ma aggiunti o no di colorante, diedero, invece, reazione negativa.

TABELLA IV

C a m p i o n e	Reazione di Soltzien		Reazione al furfurolo ed acido cloridrico		Reazioni dirette sul grasso	
	a 40° C	a 80° C	sul residuo dell'estratto alcoolico	dopo aggiunta di acqua	con acido cloridrico e furfurolo	con solo acido cloridrico
1 Grasso tal quale	negativa	negativa	negativa	—	negativa	negativa
2 Grasso colorato con colorante n. 3	negativa	negativa	negativa	—	col. arancio	giallo arancio
3 Grasso colorato e con 5% di sesamo n. 1	coloraz. rosa	posit. intensa	positiva netta	rimane	rosso arancio	giallo arancio
4 Grasso colorato e con 5% di sesamo n. 2 ⁽¹⁾	negativa	negativa	posit. intensa	rimane	rosso arancio	giallo arancio
5 Grasso colorato e con 5% di sesamo n. 3	coloraz. rosa	posit. intensa	posit. intensa	rimane	rosso arancio	giallo arancio
6 Grasso colorato e con 5% di sesamo n. 4	coloraz. rosa	posit. intensa	posit. intensa	rimane	rosso arancio	giallo arancio
7 Grasso colorato e con 5% di sesamo n. 5 ⁽²⁾	coloraz. rosa	posit. intensa	positiva	rimane	rosso arancio	giallo arancio
8 Grasso colorato e con 3% di sesamo n. 1	coloraz. rosa	positiva netta	positiva	rimane	rosso arancio	giallo arancio
9 Grasso colorato e con 3% di sesamo n. 2	negativa	negativa	positiva netta	rimane	rosso arancio	giallo arancio
10 Grasso colorato e con 3% di sesamo n. 3	coloraz. rosa	positiva netta	positiva netta	rimane	rosso arancio	giallo arancio

		coloraz. rosa	positiva netta	positiva	rimane	rosso arancio	giallo arancio
11	Grasso colorato e con 3% di sesamo n. 4	coloraz. rosa	positiva netta	positiva	rimane	rosso arancio	giallo arancio
12	Grasso colorato e con 3% di sesamo n. 5	coloraz. rosa debole	positiva	posit. debole	rimane	aranc. intenso	giallo arancio
13	Grasso colorato e con 1% di sesamo n. 1	negativa	positiva	col. avana rosato	rosa	arancio chiaro	giallo arancio
14	Grasso colorato e con 1% di sesamo n. 2	negativa	negativa	positiva netta	rimane	arancio	giallo arancio
15	Grasso colorato e con 1% di sesamo n. 3	coloraz. rosa debole	positiva	positiva	rimane	arancio	giallo arancio
16	Grasso colorato e con 1% di sesamo n. 4	negativa	positiva	positiva	rimane	arancio	giallo arancio
17	Grasso colorato e con 1% di sesamo n. 5	negativa	posit. debole	col. marronc.	rosa violaceo	arancio chiaro	giallo arancio
18	Grasso colorato e con 0,5% di sesamo n. 1	negativa	positiva	col. avana rosato	rimane	arancio chiaro	giallo arancio
19	Grasso colorato e con 0,5% di sesamo n. 2	negativa	negativa	positiva netta	rimane	arancio chiaro	giallo arancio
20	Grasso colorato e con 0,5% di sesamo n. 3	negativa	positiva	positiva	rimane	arancio chiaro	giallo arancio
21	Grasso colorato e con 0,5% di sesamo n. 4	negativa	positiva	positiva	rimane	arancio chiaro	giallo arancio
22	Grasso colorato e con 0,5% di sesamo n. 5	negativa	positiva molto debole	color. avana rosato	giallo rosa	giallo arancio	giallo arancio

(¹) Il campione di olio di sesamo n. 2 anche da solo da reazione negativa con il reattivo di Soltzien.

(²) Il campione n. 5 è stato indicato come molto raffinato quindi poco cromogeno.

Le prove furono ripetute anche con minori quantità di olio di sesamo giungendo fino al 0,5%. Anche con queste ultime quantità si ebbe, benchè molto attenuata, la caratteristica colorazione con furfurolo.

Un campione di olio di sesamo, che ci fu indicato come molto raffinato e perciò poco cromogeno, diede con i campioni a piccola percentuale (0,5%) delle reazioni dubbie.

In quei casi in cui ottenemmo delle colorazioni dubbie, come colorazioni marroncine, l'aggiunta di acqua invece di far scomparire la colorazione fece assumere allo strato acido una colorazione rosea o rosea-violacea. Tabella 4^a.

Da quanto abbiamo esposto si può concludere che la ricerca dell'olio di sesamo nelle margarine e grassi simili colorati artificialmente viene svelata con sicurezza applicando il metodo da noi proposto, specialmente nei casi in cui le altre reazioni abbiano dato esito dubbio.

E' stato anche dimostrato che l'impiego di etere di petrolio nella esecuzione della reazione al furfurolo ed acido cloridrico e di quella al cloruro stannoso, può portare a conclusioni erranee, in quanto tale solvente, molte volte, assume colorazioni simili a quella dell'olio di sesamo, per sola aggiunta dei reattivi.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) SPRINKMEYER e WAGNER, *J. Pharm. et Chim.*, 6, 23, 79 (1906).
 - (²) E. RUPPOL e A. SMATS, *J. Pharm. Belg.* 14, 456 (1932).
 - (³) G. DORTA, *Industria Olii Minerali e Grassi*, 10, 75 (1930).
 - (⁴) B. HEPNER, *Ann. des Fals.*, 24, 112 (1931).
 - (⁵) H. HELLER, *Zeit. Untersuch. Lebensm.*, 64, 323 (1932).
 - (⁶) F. BOLM, *Zeit. Untersuch. Lebensm.*, 62, 353 (1931).
 - (⁷) P. DELTOUR, *J. Pharm. Belg.*, 16, 893 (1932).
 - (⁸) R. LUCENTINI, *Ann. Chim. Appl.*, 21, 82 (1931).
-