

ARS PHARMACEUTICA

REVISTA DE LA FACULTAD DE FARMACIA

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Tomo XVIII - Núm. 2

1977

Consejo de Redacción

Director:

Prof. Dr. D. Jesús Cabo Torres

Director Ejecutivo:

Prof. Dr. D. José Luis Valverde

Vocales:

Prof. Dr. D. Alberto Ramos
Cormenzana

Prof. Dr. D. Fermín Sánchez
de Medina Contreras

Prof. Dra. María A. López

Prof. Dr. D. Diego Carlos
Guevara Benítez

Prof. Dr. D. José Jiménez
Martín

Secretario de Redacción:

Prof. Dr. D. Luis Bravo Díaz

Redacción y Administración:

Facultad de Farmacia,
Granada - España.

Dep. Legal. GR: núm. 17-1960

Imprime:

Gráficas del Sur, S. A.

Boquerón, 6

Granada 1977.

1.000 ejemplares

Sumario

PAG.

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

- Estudio analítico de los aceites de oliva de consumo en Granada y selección de técnicas analíticas para la detección de fraudes. I. Técnicas analíticas convencionales, por F. Lázaro y R. García-Villanova 171
- La secreción biliar en conejos anestesiados: Probable irrelevancia del control nervioso vagal, por A. Esteller, M. A. López y A. Murillo... .. 179
- Libros de interés histórico-farmacéutico sin portada en las Bibliotecas Universitarias de Granada, por M.^a L. Mendoza y J. M.^a Suñé 189
- Estudio de suelos desarrollados sobre rocas cristalinas en la Sierra de Montillana. Granada, por J. Fernández, J. Aguilar y J. Iñiguez 203
- Juan, José y Rafael de Arigón, Boticarios Reales (1544-1593), por José Luis Valverde y M.^a Carmen Sánchez Téllez 217
- Control analítico del plomo en alimentos conservados. II. Investigación y determinación en conservas de origen vegetal, por A. Caballero Plasencia, M.^a C. López Martínez y R. García-Villanova 259

TRABAJOS DE COLABORACION

- Electroforesis de proteínas en líquido cefalorraquídeo, por J. A. Arrebola Nacle, M. Muros de Fuentes y F. Perán Mesa 265
- El test de transformación de los linfocitos (TTL): Algunas aplicaciones del mismo en el laboratorio de análisis biológicos, por C. Viader, Josefina Soler, F. Echevarne, J. V. García Calderón y P. A. García Calderón... .. 273
- Crítica de libros 287

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA Y ANALISIS
QUIMICO

Director: R. GARCIA-VILLANOVA

“ESTUDIO ANALITICO DE LOS ACEITES DE OLIVA DE
CONSUMO EN GRANADA Y SELECCION DE TECNICAS
ANALITICAS PARA LA DETECCION DE FRAUDES.
I.—TECNICAS ANALITICAS CONVENCIONALES

Por

F. LAZARO y R. GARCIA-VILLANOVA

SUMMARY

An analytical study in 34 samples of the olive oils sold in Granada has been carried out by classic methods.

The resultats obtained confirm that four samples have been adulterated with other fats.

INTRODUCCION

Las determinaciones analíticas en las grasas han motivado preocupaciones a los analistas, pues si bien no presentan dificultades en una muestra aislada, las mezclas ofrecen problemas a veces insolubles a causa de estar constituidas todas ellas por glicéridos de los ácidos grasos de características químicas considerablemente parecidas.

Dada la complejidad de las técnicas utilizadas en el análisis de las grasas, hemos considerado hacer una selección de aquellas que consideramos más significativas para el estudio que nos hemos propuesto. Ello no significa en modo alguno que pudieran haber sido seleccionadas otras más, pero la complejidad de los métodos, mate-

rial e instrumental especial habría restado puesto.

Se han analizado 34 muestras de aceite de oliva adquiridas en los establecimientos comerciales de Granada y elegidas al azar. De ellas, 27 son marcas comerciales y las 7 restantes se han conseguido de almazaras y otras no envasadas, es decir, a granel.

Cada una de las muestras envasadas corresponde a una marca comercial registrada, cuyos datos de denominación, calidad y procedencia obran en nuestro protocolo. No consideramos oportuno mencionar estos datos en la presente publicación por elementales principios de discreción.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Espectrofotómetro VU, Hitachi-Perkin Elmer, mod. 124, con registro gráfico de igual marca, mod. 165.

Refractómetro Abbe, mod. PZO con termostato incorporado, mod. Selector.

Balanza eléctrica Mettler, tipo H-10, sensibilidad 5.10⁻⁵.

Estufa Heraeus Hanau, tipo RT 360.

Métodos

Índice de refracción.—Esta técnica, recomendada entre otras por BARBIROLI (1) por su precisión y sencillez, resulta de gran utilidad en la identificación de ciertas grasas.

Absorción en el UV.—Ha sido estudiada por muchos autores y es hoy un método interesante en el conocimiento de las grasas, fundamentalmente del aceite de oliva: DRAP y col. (2) y SWAIN y col. (3) entre otros. El valor de la relación K_{292}/K_{270} fue introducido por WOLFF (4 y 5).

Índice de yodo.—Es técnica de permanente actualidad y no puede excluirse en la determinación del grado de insaturación de una grasa. Se ha seguido la técnica de HANUS (6), modificada en el sentido del peso de muestra (0,5 g).

Acidez libre.—A pesar de su antigüedad (1870) sigue siendo de interés para conocer el grado de acidez y poner de manifiesto el estado de conservación de la grasa.

Indice de Bellier.—Conocido desde el final del siglo pasado permite la detección de aceite de cacahuete.

Prueba de Hauchecorne.—Está fundada en la acción nítida sobre los aceites de semillas previamente decoloradas. Las modificaciones de Synodinos-Konstans y Mataresse permiten detectar los aceites de semillas en mezcla con el de oliva.

Prueba de Vizern.—Esta prueba y más aún la de VIZERN-GUILLOT (7), (8) y (9), resulta de interés en la investigación de aceite de orujo así como en la detección de aceites de semillas en mezcla con los de oliva.

Los valores normales admitidos para los distintos aceites estudiados según (10) son los siguientes:

Indice de refracción

Aceites de oliva "virgen y refinado" y aceite de orujo refinado 1,4657-1,4688.

Transmisión en el UV

Aceites extras y finos:	K_{270}	0,20
" corriente:	K_{270}	0,25
" puro:	K_{270}	0,80
" refinado:	K_{270}	0,85
" orujo refinado:	K_{270}	1,5

Indice de yodo

Aceite de oliva virgen y refinado y aceite de orujo refinado: 75-90.

Acidez libre

Aceite de oliva virgen:

Calidad "extra"	1 %
" "fino"	1,5%
" "corriente"	3 %
Aceite puro de oliva	1,5%
Aceites refinados de oliva y todos los restantes a excepción del de orujo refinado	0,2%
Aceite de orujo refinado	0,3%

Indice de Bellier

No debe ser superior a 11°C en los siguientes tipos:

Aceite virgen de oliva, aceite refinado de oliva y aceite refinado de orujo de aceituna.

Prueba de Hauchecorne (modificada)

Aceite de oliva virgen: Coloración amarilla débil

” semillas: Coloración amarillo naranja intensa

” orujo y esterificados: Coloración marrón más o menos intensa.

Prueba de Vizern

Precipi

Prueba de Vizern-Guillot

Aceite de oliva puro: debe quedar transparente y límpido después de la prueba. Un precipitado más o menos intenso denota la presencia de aceites semisecantes.

Resultados analíticos

En la Tabla I se exponen los resultados analíticos encontrados en las muestras analizadas.

Los datos que aquí se consignan representan la cifra media de tres determinaciones concordantes.

Hemos procurado en lo posible ajustarnos a las técnicas oficiales (10) por considerar que, en general, están suficientemente comprobadas y permiten una gran homogeneidad en los resultados.

TABLA I

Mues- tra n.º	Indice Refrac.	K ₂₇₀	K ₂₃₂	Indice Yodo	Acidez Libre	Indice Bellier	P. Hauchecorne (modificada)	Prueba Vizern	Vizern-Guillot Prueba
1	1,4674	0,341	2,651	82,31	0,917	10,5°	Amarillo claro	A las 24 h +	negativa
2	1,4673	0,526	2,250	80,75	0,207	7,5°	" tostado	negativa	"
3	1,4674	0,470	2,842	81,63	0,266	9,5°	" "	"	"
4	1,4672	0,333	2,544	79,03	0,791	7,5°	" claro	"	"
5	1,4670	0,282	2,147	80,75	1,421	7,5°	" "	"	"
6	1,4671	0,388	2,200	80,76	0,444	7,0°	" tostado	"	"
7	1,4672	0,373	2,380	81,77	0,473	8,0°	" claro	"	"
8	1,4669	0,308	2,107	80,72	0,651	7,5°	" tostado	"	"
9	1,4676	0,389	2,367	85,58	0,848	11,5°	" "	24 h +	positivo débil
10	1,4671	0,304	2,207	81,27	0,858	7,5°	" claro	negativa	negativa
11	1,4673	0,193	2,251	82,73	1,450	8,5°	" "	"	"
12	1,4692	0,813	3,457	98,84	0,401	12,0°	Rojo naranja	"	positiva
13	1,4674	0,371	3,010	82,60	0,858	10,5°	Amarillo claro	"	negativa
14	1,4670	0,217	2,352	81,90	0,977	7,5°	" "	"	"
15	1,4675	0,578	3,124	82,98	0,207	10,5°	" tostado	24 h +	"
16	1,4670	0,347	2,496	81,81	0,829	10,0°	" "	2 h +	"
17	1,4675	0,583	2,153	82,30	0,414	9,5°	" "	negativa	"
18	1,4673	0,217	2,124	82,40	0,977	8,0°	" claro	"	"
19	1,4670	0,291	2,101	81,65	0,454	7,5°	" "	"	"
20	1,4676	0,308	2,089	82,97	2,191	8,5°	" "	"	"
21	1,4675	0,303	2,092	82,15	2,150	8,5°	" "	"	"
22	1,4676	0,410	2,335	84,32	0,355	11,0°	" rojizo	positiva	positiva débil
23	1,4688	1,034	4,839	97,87	0,409	12,5°	Pardo rojiza	negativa	positiva
24	1,4670	0,300	2,459	81,90	0,209	8,0°	Amarillo tostado	"	negativa
25	1,4670	0,386	3,467	81,88	2,100	8,0°	" claro	"	"
26	1,4671	0,340	2,525	82,92	2,210	8,5°	" "	24 h +	"
27	1,4675	0,229	2,210	82,66	1,440	8,5°	" "	negativa	"
28	1,4674	0,199	2,169	81,66	1,630	9,0°	Amarillo tostado	"	"
29	1,4674	0,217	2,507	83,10	1,630	8,0°	Amarillo	"	"
30	1,4670	0,197	2,007	81,43	1,630	7,0°	Amarillo claro	"	"
31	1,4693	0,830	3,568	99,46	0,402	11,5°	Rojo anaranjado	24 h +	positiva
32	1,4674	0,366	2,538	83,126	0,266	9,0°	Amarillo claro	negativa	negativa
33	1,4675	0,365	2,707	83,21	1,036	9,5°	Amarillo claro	"	"
34	1,4685	0,644	4,424	93,12	0,519	11,0°	" rojizo	"	positiva

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El índice de refracción de las 34 muestras estudiadas está dentro de los límites normales que se dan para aceites de oliva virgen, refinados y de orujo refinado a excepción de las n.º 12 y 31. Las muestras 23 y 34, a pesar de que se encuentran dentro de los límites tolerados, hay una clara sospecha de adulteración como se verá en las restantes pruebas.

La absorción a 270 nm confirma que las muestras 1 a 34 corresponden por sus características a aceites refinados y aceites puros de oliva, pero no a aceites vírgenes de oliva como indican las etiquetas comerciales de las muestras. Solamente las muestras 11, 28 y 30 pudieran ser consideradas desde este aspecto como "extra" y "fino". La muestra 23 escapa al margen normal de esta determinación y como veremos se trata de una muestra de oliva adulterado. Las muestras 11, 27, 28, 29 y 30 sí pueden ser consideradas como aceites vírgenes de oliva. En cuanto a la determinación de la absorción a 232 nm se confirma en las muestras sospechosas 12, 23, 31 y 34 unos valores muy altos con relación a los de K_{270} .

El índice de yodo está dentro de los límites normales excepto en las muestras 12, 23, 31 y 34, cuyos valores rebasan con exceso las cifras normales.

La acidez libre de las muestras menor del 1 por ciento, excepto en las muestras de aceites vírgenes no refinados (5, 11, 20, 21, 25, 26 y 33), así como en las muestras 28, 29 y 30, cuya acidez está por encima de las cifras que se indican en la etiqueta.

El índice de Bellier de los aceites de oliva ensayados arroja cifras normales excepto en las muestras sospechosas 12, 23 y 31 y se encuentra en el límite tolerado las muestras 22 y 34.

La prueba de Hauchehcorne (modificada) es normal excepto en las muestras 12, 23, 31 y 34 y resulta sospechosa para la muestra 22.

La prueba de Vizern ha resultado positiva a las 24 horas en las muestras 1, 9, 15, 26 y 31. La núm. 16 resultó positiva a las dos horas y la núm. 22 positiva dentro de la primera hora.

La prueba de Vizern-Guillot ha resultado positiva débil en las muestras n.º 9 y 22 y positiva en las muestras 12, 23, 31 y 34.

Del estudio realizado se confirma la eficacia de los métodos analíticos clásicos para la detección de adulteraciones o estado de

conservación del aceite de oliva y pone de relieve la necesidad de una inspección bromatológica eficaz para evitar que el fraude alimentario, confirmado por nosotros en las muestras tomadas al azar de las que abastecen el comercio granadino, pueda persistir en lo sucesivo con grave quebranto sanitario y económico del consumidor.

RESUMEN

Se ha realizado un estudio analítico por los métodos clásicos de 34 muestras de los aceites de oliva vendidos en Granada.

Los resultados obtenidos confirman que cuatro muestras han sido adulteradas con otras grasas.

RESUME

On a effectué une étude analytique par les méthodes classiques de 34 échantillons des huiles d'olive vendus à Granada.

Les résultats obtenus confirment que quatre échantillons ont été adulterés avec d'autres graisses.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—BARBIROLI, G.: Riv. Ital., Sostanze Grasse, 42, 9 (1965).
- 2.—DRAP, C. A., BIASINI-BONJOUR and M. NAUDET: Rev. Franc. Corps Gras, 8, 215 (1961).
- 3.—SWAIN, M. L. and B. S. BRICE: J. Am. Oil Chemists' Xoc. 26, 272 (1949).
- 4.—WOLFF, J. P.: Rev. Franc. Corps Gras., 3, 17 (1956).
- 5.—WOLFF, J.P.: Ann. Fals. Fraudes, 50, 149 (1957).
- 6.—CASARES, R.: Tratado de Análisis Químico, III, 8.ª Ed. Madrid (1967).
- 7.—VIZERN, J. and J. GUILLOT: Ann. Fals. Fraudes, 32, 253 (1939).
- 8.—VIZERN, J. and J. GUILLOT: Oleagineux, 8, 197 (1953).
- 9.—VIZERN, J. and J. GUILLOT: Chim. Anal., 40, 118 (1958).
- 10.—Normas técnicas sobre análisis de aceites. "Boletín Oficial del Estado" de 13 de Agosto de 1970. Madrid (1970).