

“ESTUDIO ANALITICO DE LOS ACEITES DE OLIVA DE  
CONSUMO EN GRANADA Y SELECCION DE TECNICAS  
ANALITICAS PARA LA DETECCION DE FRAUDES.  
III.— METODOS CONVENCIONALES Y CROMATOGR-  
FIA EN FASE GASEOSA PARA DETECCION DE  
MEZCLAS”

Por

F. LAZARO y R. GARCIA-VILLANOVA

RESUMEN

Se ha realizado un estudio analítico de mezclas de aceite de oliva con aceites de soja, cacahuete, girasol y orujo.

Los resultados obtenidos confirman que los métodos clásicos y la morfología gaseosa pueden detectar la adulteración con aceite de soja desde el 5 % y con las otras grasas al 20 %.

SUMMARY

An analytical study on mixtures of olive oil with soybean, peanut, sunflower and olive-Marnel oils has been carried out.

The results obtained confirm that the classic methods and the gas chromatography can detect the adulteration with soybean oil from 5 %, and others fats up to 20 %.

RESUMÉ

On a effectué une étude analytique de mélanges d'huile d'olive avec huile de soja, arachide, hélianthe et marc d'olive.

Les résultats obtenus confirment que les méthodes classiques et la chromatographie gazeuse sont capables de détecter les adulterations avec huile de soja á partir du 5 % et avec les autres huiles au 20 %.

INTRODUCCION

En trabajos anteriores (1) y (2) hemos estudiado el interés de las técnicas analíticas convencionales, así como la cromatografía en fase gaseosa para la detección de fraudes. En el tra-

bajo presente completamos el estudio iniciado haciendo constar la eficacia de ambas técnicas en la investigación de mezclas binarias de grasas vegetales. Estas mezclas, preparadas por nosotros con grasas de procedencia garantizada, se han efectuado en proporciones del 5, 10, 15 y 20 % de aceites de girasol, cacahuete, orujo y soja en mezcla con aceite de oliva, es decir, un total de 16 muestras.

## 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, mol. Selector.

Balanza eléctrica Mettler, tipo H-10, sensibilidad  $5.10^{-5}$ .

Estufa Heraeus Hanau, tipo RT 360.

Cromatógrafo de gases, Hitachi-Perkin Elmer, mod. 990, con registro gráfico de igual marca mod. 56.

Columnas de DEGS 20 % sobre Chromosorb W-HMDS 80 %.

Microjeringas Hamilton de 1  $\mu$ l.

### REACTIVOS

Esteres metílicos de los ácidos grasos (patrones para cromatografía), Polyscience Corporation.

Ciclohexano, Bromo, Acido nítrico, Yoduro potásico, Acido benzoico, metanol absoluto, Acido sulfúrico y Socio metálico, Merck R.A. Hidróxido sódico, fenolftaleína, Alcohol etílico 95°, Clorformo, Yodo resublimado, Acido clorhídrico, Almidón soluble, hidróxido potásico, metilato sódico y Cloruro sódico, Probus. Tierra decolorante para aceites Tonsil y éter de petróleo, Campsa P.E. 50-70°C.

### METODOS

Han sido empleados los descritos en nuestro anterior trabajo (1), así como las condiciones de trabajo para el método cromatográfico establecidas en (2).

En la Tabla I se resumen los resultados analíticos encon-

T A B L A I

Muestra n.º	Indice de Refracción	K <sub>270</sub>	K <sub>232</sub>	Indice Iodo	Acidez libre	Indice Bellier	Prueba Hauchecorne	Prueba Vizern	Prueba Vizern-Guillot
<i>Oliva-cacahuete</i>									
1	1,4672	0,705	3,509	82,50	0,564	17,5	Am. tostado	negat.	negativa
2	1,4674	0,721	3,817	82,75	0,535	19	Rojo claro	"	"
3	1,4675	0,745	4,312	83,81	0,479	21	" pardo	"	"
4	1,4677	0,705	4,759	85,57	0,423	23,5	" "	"	"
<i>Oliva-soja</i>									
5	1,4674	0,467	3,568	87,61	0,564	9	Am. claro	"	Posit. débil
6	1,4680	0,502	3,764	90,71	0,535	9	Am. rojizo	"	Positiva
7	1,4684	0,631	4,387	92,97	0,507	9,5	Rojo claro	"	"
8	1,4689	0,727	4,761	96,37	0,479	10,5	" intens.	"	"
<i>Oliva-girasol</i>									
9	1,4674	0,752	3,410	86,60	0,451	11	Am. intenso	"	Negativa
10	1,4678	0,856	4,071	91,71	0,437	11'5	Rojo pardo	"	Positiva
11	1,4682	0,944	4,304	94,62	0,423	12	" "	"	"
12	1,4687	1,046	4,611	98,69	0,408	13	" "	"	"
<i>Oliva-orujo</i>									
13	1,4671	0,337	2,684	82,34	0,958	8	Am. claro	"	Negativa
14	1,4674	0,364	2,820	82,83	0,930	8	Am. tostado	"	"
15	1,4676	0,394	2,961	83,03	0,901	8	Am. rojizo	Pos. (6 h.)	"
16	1,4677	0,411	3,057	83,07	0,874	8	Rojo	Positiva	"

T A B L A I I

Muestra n.º	Acido Palmitico	Acido Palmitoléico	Acido Estearico	Acido Oléico	Acido Linoléico	Acido Linolénico
<i>Oliva-Cacahuete</i>						
1	8,25	0,46	2,25	77,43	11,61	—
2	8,57	0,54	2,43	74,83	13,63	—
3	8,67	0,42	2,59	72,32	16,00	—
4	8,85	0,40	2,71	69,78	13,26	—
<i>Oliva-Soja</i>						
5	8,29	0,50	2,84	73,80	12,91	1,66
6	8,53	0,46	2,94	70,90	15,15	2,02
7	8,84	0,49	2,89	67,71	17,73	2,34
8	9,13	0,43	2,95	64,76	20,03	2,70
<i>Oliva-Algodón</i>						
9	8,43	0,71	2,61	75,25	13,00	—
10	8,19	0,65	2,61	72,08	16,47	—
11	8,16	0,59	2,66	68,74	19,85	—
12	8,07	0,56	2,93	65,69	22,75	—

trados en las muestras analizadas. Los datos que se consignan representan la cifra media de tres determinaciones concordantes.

En la Tabla II se exponen los porcentajes de ácidos grasos encontrados en las mezclas de aceite de oliva con aceites de cacahuete, soja y algodón en las proporciones del 5, 10, 15 y 20 % de estas últimas en el de aquél, por técnica cromatográfica (2) como hemos indicado. Se han omitido las experiencias para las mezclas de aceite de orujo y oliva por considerar que la respuesta cromatográfica no puede cubrir variaciones con respecto a las muestras puras.

### DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Las mezclas de aceite de oliva con aceite de cacahuete al 5, 10, 15 y 20 % incrementan paulatinamente el Índice de Refracción,  $K_{232}$ , ligeramente el índice de yodo, así como el de Bellier que aumenta de 1,5 a 2 grados por cada 5 % de aceite de cacahuete añadido. Se incrementan ligeramente los porcentajes de los ácidos palmítico y esteárico. El ácido oléico desciende en la proporción del 2 al 3 % por cada 5 % de mezcla añadida y en esa misma proporción aumenta el ácido linólico.

Las mezclas de oliva y soja al 5, 10, 15 y 20 % incrementan el Índice de Iodo,  $K_{270}$ ,  $K_{232}$ , Índice de Bellier y la Prueba de Vizern-Guillot resulta positiva a partir del 5 %. El Índice de Iodo se incrementa en un 3 % por cada 5 % de aceite de soja añadido. Los ácidos palmítico, esteárico y linolénico sufren un aumento ligero. El linoléico se incrementa en un 3 % en cada una de las muestras y el oléico desciende en este mismo porcentaje.

Las mezclas de aceite de oliva con aceite de girasol, incrementan ligeramente los Índices de Refracción, Índice de Bellier. La Prueba de Vizern-Guillot resulta positiva a partir del 10 %. El Índice de Iodo sufre un aumento del 4 al 5 % en cada una de las mezclas. Los ácidos palmítico y palmitoléico descienden paulatinamente. El oléico desciende en un 3 %, mientras que el linoléico aumenta en la misma cuantía.

Las mezclas de aceite de oliva con aceite de orujo incrementan regularmente el Índice de Refracción,  $K_{270}$  y  $K_{232}$ . El Índice de Iodo aumenta muy ligeramente. La prueba de Vizern-

Guillot resulta positiva a las 6 horas en la mezcla al 15 % y la de Hauchecorne modificada, detecta la mezcla a partir del 10 %.

El estudio realizado viene a confirmar la eficacia de los métodos analíticos clásicos para la detección de adulteraciones en los aceites de oliva y el auxilio de la cromatografía en fase gaseosa para estimar el porcentaje aproximado en las mezclas binarias.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.— F. LAZARO y R. GARCIA-VILLANOVA: Ars Pharmaceutica (en prensa).
- 2.— F. LAZARO y R. GARCIA-VILLANOVA: Ar