

DEPARTAMENTO DE NUTRICION Y BROMATOLOGIA.
FACULTAD DE FARMACIA. UNIVERSIDAD DE GRANADA.

“ESTUDIO DE LA FRACCION DE ESTEROLES DEL
INSAPONIFICABLE DE MANTEQUILLAS Y MARGARINAS DE USO
FRECUENTE EN GRANADA”.

Molina García, L., Gallego Moreno, C. y García-Villanova, R.

RESUMEN

Se ha determinado el contenido neto de insaponificable y la composición cualitativa en esteroides de diferentes marcas comerciales de mantequillas y margarinas, mediante técnicas analíticas basadas en la cromatografía en fase gaseosa.

La finalidad de esta determinación es comprobar si las margarinas declaradas de origen vegetal lo son efectivamente y al mismo tiempo tratar de detectar posibles fraudes en mantequillas.

SUMMARY

It's been determined the net contents of unsaponifiable and the qualitative composition in sterols of different commercial names of butters and margarines, by analytical techniques based in the chromatography in gas phase.

The finality of this determination is checking if the stated margarines are indeed from vegetable source and at the same time to try to detect possible frauds in butters.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) iniciábamos el estudio de la calidad de mantequillas y margarinas mediante la determinación de los ácidos grasos constituyentes de las mismas.

El presente trabajo supone una continuación del anterior. En el mismo se ha determinado la composición de la fracción del insaponificable correspondiente a los esteroides de 21 muestras, de las cuales ocho son mantequillas y tre-

ce margarinas, y de éstas, seis declaran en su composición grasa de origen vegetal y en las restantes figura: "grasas y aceites comestibles".

PARTE EXPERIMENTAL

Material.

Balanza analítica Mettler H 110. Equipo para cromatografía en capa delgada, Desaga. Baño de calefacción Serlabu. Evaporador rotatorio a vacío Büchi, R 110. Estufa de desecación Heraeus Hanau, RT 360. Equipo para cromatografía de gases, Perkin-Elmer, 990 con detector de ionización de llama de hidrógeno y columnas de vidrio con relleno de:

- Silicona OV-17 al 13% sobre Chromosorb-Q 100/120 mallas.
- Silicona OV-101 al 5% sobre Chromosorb-750, 100/120 mallas.

Disoluciones empleadas.

— Disolución Normal de hidróxido potásico en Etanol de 96°. 70 g de hidróxido potásico se disuelven en unos ml de agua destilada, se diluye hasta 1.000 ml con alcohol etílico de 96°.

— Disolución 0,5 N de hidróxido potásico. 35 g de hidróxido potásico se disuelven en agua destilada hasta 1.000 ml.

— Disolución Normal de ácido clorhídrico. 88,3 ml de ácido clorhídrico del 35% de riqueza se diluyen hasta 1.000 ml con agua destilada.

— Disolución de colesterol al 1%. 0,1 g de colesterol se disuelve en cloroforno hasta 10 ml.

— Disolución de Rodamina 6 G al 0,001%. 0,001 g de Rodamina 6 G se disuelven en Etanol de 90° hasta 100 ml.

— Disolución de Colesterol al 2%. 2 g de colesterol se disuelven en cloroforno hasta 100 ml.

— Disolución de Estigmasterol al 2%. 2 g de Estigmasterol se disuelven en cloroforno hasta 100 ml.

METODO ANALITICO

Determinación del Insaponificable.

De la muestra homogeneizada, se separa la fase grasa por fusión a 50° y filtración.

El método elegido es el del éter etílico, Norma UNE 55-004-73 (2) cuya técnica describimos:

Se parte de 5 g de materia grasa, se añaden 50 ml de solución normal de hidróxido potásico en etanol de 96° y se calienta sobre baño maría hasta ebullición suave mantenida durante una hora.

La disolución se extrae con 100 ml de agua y 100 ml de éter etílico en ampolla de decantación y se recoge la capa acuosa alcohólica para realizar en ella

dos extracciones más con 40 ml de agua y 100 ml de éter; se reúnen todas las fracciones etéreas y se lava repetidas veces con agua y solución acuosa 0,5 N de hidróxido potásico de forma alternativa para terminar lavando con agua destilada hasta que las aguas de lavado no den reacción alcalina.

La disolución etérea se evapora en evaporador rotatorio al vacío a 45° hasta reducción a un pequeño volumen; se añaden 6 ml de acetona y se elimina completamente el disolvente volátil por el mismo sistema anterior. Una vez frío, se pesa el residuo. El porcentaje de insaponificable se determina aplicando la fórmula:

$$\text{Insaponificable \%} = \frac{100 \times P_1}{P_0}$$

P_0 = peso materia grasa (en g)

P_1 = peso residuo (en g)

En la Tabla I se reflejan los resultados encontrados correspondientes a la media de cinco determinaciones concordantes practicadas a cada una de las muestras.

Aislamiento de la fracción de esteroides.

Se ha empleado la cromatografía en capa fina usando como soporte Gel de sílice, Merck, según la pauta detallada en el apartado 4.1., Norma UNE 44-019-73 (3).

Análisis de la fracción de esteroides.

El residuo sólido obtenido se disuelve en cloroformo y se inyecta en el cromatógrafo de gases.

La identificación de los diferentes esteroides se ha realizado calculando los tiempos de retención relativos respecto al colesterol tomado como unidad, y algunos de ellos se han reconocido por adición de patrones puros.

Los porcentajes relativos de los distintos esteroides se obtienen por medio del integrador.

Los resultados se reflejan en la Tabla I.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

a) De las muestras 1 a 6 correspondientes a margarinas que se declaran precedentes de grasas vegetales exclusivamente, se confirma que en las N.º 2, 3, 4, 5 y 6 no existe duda de la autenticidad de su grasa ya que los porcentajes de colesterol de las mismas entran dentro de los límites que permiten considerarlos como tales según BLANCHARD y col. (4).

En la muestra N.º 1 la proporción mayor de colesterol pone en duda la existencia de grasa sólo y exclusivamente de origen vegetal.

TABLA I

Muestras	Insapon. %	Colesterol %	Campesterol %	Estigmast. %	β -Sitost. %	Δ^7 -Avenastenol %
MARGARINAS						
100% vegetal						
1	0,91	7,66	15,56	12,51	59,11	5,13
2	1,23	1,17	18,27	3,56	74,84	-
3	1,12	1,19	17,68	3,83	72,69	4,59
4	0,70	3,41	16,14	12,87	62,99	4,29
5	0,67	4,05	16,32	9,65	61,26	8,70
6	0,66	4,43	12,81	14,99	66,60	0,79
MARGARINAS						
(Ac. y gras. comestibles)						
7	0,48	71,49	5,65	2,76	20,08	-
8	0,72	87,95	1,61	3,88	6,54	-
9	0,54	98,77	-	-	1,22	-
10	0,52	72,38	4,85	3,62	19,13	-
11	0,44	75,27	4,33	2,16	18,21	-
12	0,73	60,28	6,10	12,86	20,73	-
13	0,59	57,32	7,40	2,73	30,03	2,48
MANTEQUILLAS						
14	1,35	99,27	-	-	0,63	-
15	0,78	99,56	-	-	0,43	-
16	0,30	100,00	-	-	-	-
17	0,46	100,00	-	-	-	-
18	0,32	100,00	-	-	-	-
19	0,36	100,00	-	-	-	-
20	0,29	95,30	-	-	4,69	-
21	0,35	100,00	-	-	-	-

En la misma muestra, como en la N.º 3, 4, 5 y 6 se detecta el Δ^7 -avenastenol en proporciones variables, lo que hace suponer que estas margarinas han sido elaboradas en gran proporción con aceite de girasol.

b) En las de margarinas ensayadas y en las que se declara que en su elaboración se han empleado "aceites y grasas comestibles" se encuentra en todas ellas como elemento mayoritario el colesterol. En la N.º 9 se confirma que sólo existe grasa de origen animal y en la N.º 8 puede existir pequeñas cantidades de grasas vegetales; las N.º 10 y 11 de composición muy parecida, tienen mayor proporción de grasas vegetales y en las muestras N.º 12 y 13 esta proporción puede alcanzar un 40-50%.

c) En las determinaciones practicadas en mantequillas se confirma que la fracción esterólica del insaponificable está totalmente constituida por colesterol en las muestras N.º 16, 17, 18, 19 y 21.

En las N.º 14 y 15 sólo se aprecia una pequeña proporción de β -sitosterol que alcanza en la N.º 20 una proporción de 4,7% cifras que entran dentro de los valores normales para mantequillas, por lo que no existe duda de adulteración con grasas de origen vegetal.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GONZALEZ GUTIERREZ, F., GALLEGO MORENO, C. y GARCIA-VILLANOVA, R. *Ars Pharmaceutica* (en prensa).
- (2) Normas UNE 55-004-73.
- (3) Normas UNE 55-019-73.
- (4) BLANCHARD, F., CASTANG, J., DERBESY, M., ESTIENNE, J., OLLE, M. y SOLEVE, M. (1979) *Ann. Falsif. Expert. Chim.* 72 (711) 25-37.