

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

“ESTUDIO ANALITICO DE MANTEQUILLAS, MARGARINAS Y
MINARINAS DE USO FRECUENTE EN GRANADA”.

González Gutiérrez, F., Gallego Moreno, C. y Garcia-Villanova, R.

RESUMEN

Se ha realizado un estudio cuali y cuantitativo de la fracción grasa de diferentes marcas comerciales de mantequillas, margarinas y minarinas mediante técnicas analíticas basadas en la cromatografía en fase gaseosa.

La finalidad de dicho estudio es conocer la calidad de los citados alimentos grasos, así como la detección de posibles fraudes.

SUMMARY

It's been accomplished a qualy and quantytative study of the fat fraction of different comercial names of butters, margarines and minarines (cacao creams) by analytical techniques based in the chromatography in gas phase.

The finality of such study is knowing the quality of cited fat aliments, as soon as the detection of possible frauds.

INTRODUCCION

Debido al elevado precio de la grasa de leche, materia prima de la elaboración de la mantequilla, este alimento se ha prestado a numerosas falsificaciones (1), rebajando su contenido en grasa original y sustituyendo parcialmente la misma por grasas de menor valor económico (2).

La margarina surge como sustitutivo de la mantequilla (3), utilizándose en su elaboración, en principio, exclusivamente la fracción de bajo punto de fusión del sebo vacuno; pero posteriormente, con los avances conseguidos en la refinación de aceites vegetales y la aplicación de la hidrogenación al endurecimiento de los mismos, se han conseguido gran número de mezclas diferen-

tes, cuyo comportamiento en la fusión se semejante al de la grasa de la leche (4).

La actual superproducción de grasas de origen animal ha promovido que éstas, gracias a los procesos de transesterificación, hidrogenación y fraccionamiento, sean destinadas en proporción creciente a la elaboración de margarinas y grasas emulsionadas.

PARTE EXPERIMENTAL.

Material.

Balanza analítica Mettler H.10. Equipo para cromatografía de gases Perkin-Elmer 990 con detector de ionización de llama de hidrógeno y columnas de DEGS 20% sobre Cromosorb W-HMDS-80%. Estufa de desecación Heraeus Hanau RT 360. Extractor Soxhlet Pobel. Baño de calefacción Serlabu. Material accesorio de vidrio.

Disoluciones empleadas.

— Disolución 4 N de ácido clorhídrico: 340 ml de ácido clorhídrico de $d = 1,18$ se diluyen en agua destilada hasta 1.000 ml.

— Disolución de ácido sulfúrico en metanol al 30 %: 30 ml de ácido sulfúrico se diluyen en metanol hasta 100 ml.

— Disolución acuosa saturada de cloruro sódico: Disolver cloruro sódico en agua destilada hasta saturación.

— Disolución de metilato sódico: Aproximadamente 0,5 g de sodio metálico, se disuelven en 100 ml de metanol.

Método analítico.

El método elegido es la cromatografía en fase gaseosa aplicada al estudio de los ácidos grasos (5). Las condiciones del equipo de trabajo son:

Temperatura Manifold 250°C. Temperatura del inyector 250°C. Temperatura de la columna 170°C. Gas portador: Nitrógeno. Flujo 35 ml/minuto. Atenuación, según las distintas muestras. Velocidad de registro 20 mm/minuto.

Muestras empleadas.

Esteres metílicos de las distintas materias grasas obtenidas directamente de las muestras de mantequilla y margarina y por hidrólisis ácida (con ácido clorhídrico) seguida de una extracción por el método de Soxhlet, en el caso de las minarinas.

Para preparar los ésteres metílicos se parte de 5 g. de muestra a la que se agrega 25 ml. de metilato sódico. Se calienta a reflujo durante diez minutos, enfriando seguidamente.

Se añade 30 ml. de disolución de ácido sulfúrico en metanol y después de calentar y enfriar nuevamente se adiciona hexano y disolución saturada de

cloruro sódico hasta la total separación de los ésteres metílicos, que una vez filtrados se inyectaron en el cromatógrafo en las condiciones citadas anteriormente.

Análisis Cualitativo.

Se ha elegido una muestra de mantequilla, determinando los tiempos de retención corregidos de los picos del cromatograma. Además la mayoría de estos picos se han identificado por adición de patrones puros. Utilizamos el cromatograma de la muestra A obtenido con una atenuación 256×100 y una velocidad de registro de 20 mm/minuto.

Análisis Cuantitativo.

De los componentes de las distintas muestras ya identificadas se ha calculado su proporción relativa utilizando el método de normalización interna.

Las áreas de los picos se han obtenido a partir de sus tiempos de retención y de la altura de los mismos teniendo en cuenta en cada caso la atenuación empleada.

RESULTADOS

I. Análisis Cualitativo.

Los tiempos de retención corregidos de los picos de este cromatograma son los siguientes:

Pico	Acido	t'R
a	Caprílico (C ₈)	0,4
b	Cáprico (C ₁₀)	0,8
c	Láurico (C ₁₂)	1,6
(1)	Mirístico (C ₁₄)	3,0
(2)	Palmítico (C ₁₆)	5,8
(3)	Estearico (C ₁₈)	11,1
d	Oléico (C _{18:1})	14,0
e	Linoléico (C _{18:2})	16,5
f	Linolénico (C _{18:3})	18,5
g	Arárquico (C ₂₀)	22,0

II. Estudio comparativo de las muestras, por las proporciones relativas de sus componentes.

Identificados los ácidos grasos que entran a formar parte de las distintas grasas, recogemos a continuación para cada muestra los resultados obtenidos en el estudio cuantitativo de su composición por cromatografía gaseosa.

Las muestras del N.º 1 al N.º 9 (Tabla I) corresponden a mantequillas de distintas marcas comerciales. Del N.º 10 al N.º 21 (Tabla II) a diversas margarinas y del N.º 22 al N.º 28 (Tabla III) son las correspondientes a las minarinas.

TABLA I

ACIDOS GRASOS EN %	MUESTRAS								
	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7	Nº 8	Nº 9
De bajo Pm	2,60	0,90	1,08	1,98	0,79	0,66	1,00	0,82	1,51
Capríco (C ₁₀)	1,86	0,88	1,23	1,92	1,42	1,08	1,29	1,22	-
Láurico (C ₁₂)	2,47	1,22	1,63	2,45	2,01	1,64	1,70	1,73	1,48
Mirístico (C ₁₄)	7,14	5,57	5,20	8,06	7,36	6,87	6,09	5,90	15,01
Palmitico (C ₁₆)	15,38	15,12	16,70	19,29	19,12	20,67	16,82	17,29	18,59
Esteárico (C ₁₈)	31,46	33,84	32,83	23,52	30,29	30,46	32,95	33,50	31,87
Oléico (C _{18:1})	29,46	31,69	31,32	29,59	30,49	29,41	30,47	30,18	32,13
Linoléico (C _{18:2})	5,79	5,89	5,88	6,34	5,13	5,43	5,62	5,42	6,11
Linolénico (C _{18:3})	3,79	4,47	2,90	0,73	3,35	3,72	5,02	3,90	2,73
Aráquico (C ₂₀)	-	-	1,17	5,60	-	-	-	-	-

TABLA II

ACIDOS GRASOS EN %	MUESTRAS											
	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14	Nº 15	Nº 16	Nº 17	Nº 18	Nº 19	Nº 20	Nº 21
De bajo Pm	1,76	0,29	0,77	0,05	0,59	1,13	1,21	0,62	0,17	0,55	0,42	0,57
Láurico (C ₁₂)	6,86	1,28	0,54	0,11	1,96	5,69	5,62	2,83	0,29	1,52	4,19	2,46
Mirístico (C ₁₄)	5,24	0,97	4,43	3,19	1,09	4,55	4,08	1,64	1,02	1,05	4,22	1,47
Palmitico (C ₁₆)	11,39	4,49	9,98	15,27	6,00	12,29	11,43	6,76	13,95	11,45	13,68	10,64
Esteárico (C ₁₈)	25,28	33,26	23,83	31,50	30,31	24,26	27,40	27,53	35,35	25,86	27,29	28,95
Oléico (C _{18:1})	26,32	37,14	24,88	32,04	30,58	24,29	27,94	29,52	36,29	29,06	29,39	30,22
Linoléico (C _{18:2})	14,99	21,03	14,26	9,00	26,69	15,21	12,22	28,82	9,10	27,76	12,55	23,29
Linolénico (C _{18:3})	3,12	1,49	3,24	-	2,73	3,65	4,19	1,36	1,42	1,88	2,04	1,42
Aráquico (C ₂₀)	4,98	-	12,98	8,82	-	7,89	5,86	0,89	2,35	0,88	6,18	0,93

TABLA III

ACIDOS GRASOS EN %	MUESTRAS						
	Nº 22	Nº 23	Nº 24	Nº 25	Nº 26	Nº 27	Nº 28
De bajo Pm	-	1,26	1,07	0,95	0,49	0,07	0,24
Láurico (C ₁₂)	0,33	0,84	0,49	1,21	0,61	0,19	0,60
Mirístico (C ₁₄)	0,64	0,50	-	2,21	1,85	0,38	0,27
Palmitico (C ₁₆)	20,46	14,99	21,10	16,89	15,64	7,92	22,24
Palmitoléico (C _{16:1})	1,34	3,34	2,81	-	-	-	-
Esteárico (C ₁₈)	43,61	29,49	35,55	34,85	32,19	29,44	25,79
Oléico (C _{18:1})	30,74	32,61	26,53	34,82	31,47	31,14	24,77
Linoléico (C _{18:2})	-	9,89	5,62	3,93	10,50	21,49	19,72
Linolénico (C _{18:3})	2,29	3,38	4,11	2,03	2,79	4,63	4,43
Aráquico (C ₂₀)	1,88	3,65	3,07	3,06	4,41	4,69	1,88

DISCUSION

Mantequillas.

1. Los ácidos grasos de bajo Pm (butírico, caproico y caprílico) se encuentran en proporción inferior a las cifras normales dadas para la grasa de leche de vaca, a excepción de las muestras N.º 1 y 4 (6).

2. En la muestra N.º 2 el ácido caprílico está notablemente disminuido con relación a las cifras normales y respecto al ácido láurico, las muestras 1, 4 y 5

contienen los valores normales, siendo inferior en el resto de las muestras ensayadas.

3. El ácido mirístico está disminuido en las muestras 2, 3, 7 y 8, mientras que la muestra N.º 9 lo contiene en proporción muy superior al valor normal.

4. En todas las muestras ensayadas el porcentaje de ácido esteárico es muy superior a los valores normales de la grasa de leche.

5. El ácido linolénico, que prácticamente no existe en esta grasa, se encuentra en las nueve muestras analizadas en porcentajes que oscilan entre 0,73 y 4,47 y el ácido aráquico no se detecta más que en las muestras números 3 y 4, teniendo en esta última un valor 5 veces superior al normal.

Margarinas.

6. En general se puede afirmar un aumento considerable de ácido esteárico en todas las muestras ensayadas, lo que no está en concordancia con la etiqueta del envase en la mitad al menos de las muestras estudiadas, al declararse que se trata de grasas vegetales, en las que este ácido se encuentra en la proporción del 2-4% (7).

7. El ácido linolénico se encuentra en proporciones que oscilan entre 1,36 y 4,19 a excepción de la muestra N.º 13 que no lo contiene, por lo que resultan estas proporciones extrañas cuando el aceite de algodón y el de soja contienen el 2 y 5% respectivamente entre las grasas alimenticias de origen vegetal.

8. Resultan también extrañas las cifras de ácido aráquico, bastante elevadas a excepción de las muestras N.º 11 y 14 que no lo contienen y las 17, 19 y 21, en las que está presente en cantidad inferior al 1%, teniendo en cuenta que las grasas vegetales alimenticias o no lo contienen o la proporción de este ácido se encuentra entre el 0,2-0,8% en la mayoría de ellas y solamente el 3% en el aceite de cacahuete.

9. Puede concluirse que las grasas vegetales empleadas en la fabricación de estas margarinas han sido parcialmente hidrogenadas para llegar a alcanzar las cifras de ácido esteárico que las muestras contienen. De otra parte si se han utilizado grasas vegetales no se concibe cómo pueden alcanzarse las cifras de ácido linolénico que contienen estas margarinas.

Minarinas.

10. Resulta inadmisibles que estas cremas hayan sido elaboradas con aceite de origen vegetal como se indica en los envases, al encontrarse proporciones de ácido esteárico comprendidas entre el 25 y 43% aproximadamente, mientras las grasas vegetales alimenticias lo contienen en la proporción del 2-4%.

11. Una afirmación igual puede hacerse respecto al ácido linolénico, prácticamente ausente en la mayoría de los aceites vegetales a excepción del algodón y la soja con el 2 y el 5% respectivamente.

12. El ácido aráquico que existe en las grasas vegetales en las cantidades indicadas en la conclusión N.º 8 se encuentra en las muestras analizadas en proporciones muy superiores.

13. Puede concluirse finalmente que en la elaboración de algunas margarinas aquí analizadas, ha habido adición de grasas hidrogenadas que no se declaran, y no se indica tampoco en las muestras de minarinas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) WOLFF, J.P. (1960). *Ann. Fals et Expert. Chim.* 53, 318-325.
- (2) DE FRANCESCO, F. y DANILLO AVANCINI (1961). *Boll. Lab. Chim. Provinciali (Bologna)*, 12, 422-444.
- (3) SHERPPARD, A.J., IVERSON, J. y WEIHRAUCH, J. (1978). *Handb Lipid (Fatty Acids Glycerides)*, 341-379.
- (4) ILLE, C. y ILLE, A.M. (1967). *Ind. Aliment.* 28, (1), 30-34.
- (5) HARRIS, W.E. (1975). *Chromatogr. Sci.* 13, (11), 514-515.
- (6) VEISSEYRE, R. (1972). *Lactología técnica*. Editorial Acribia. Zaragoza, 4.
- (7) BAILEY, A.E. (1951). *Aceites y grasas industriales*. Editorial Reverté. Barcelona, 7-17.