

ARS PHARMACEUTICA

REVISTA DE LA FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

Tomo XVIII - Núm. 3

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 Benitez

Prof. Dr. D. José Jiménez
Martin

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. II. Cromatografía en fase gaseosa, por F. Lázaro y R. García-Villanova 305
- Confrontación de diversos métodos de ruptura sobre N-11, bacteria capaz de desarrollarse en medios deficientes en fósforo, por Ruiz-Bravo, A.; García-Martos, P.; Koutwatti, K.; Ramos-Cormenzana, A. 311
- Equilibrios de fases líquido-gas y gas-gas en sistemas binarios a altas presiones y temperaturas por M. Sánchez 317
- La evolución de las formas farmacéuticas a través de textos españoles.— I Píldoras, por J. L. Valverde y M.^a Teresa Bautista 333
- Estudio taxonómico de 28 cepas del género *Halococcus* procedentes de una salina solar, por F. Ramón, F. Rodríguez-Valera, F. Ruiz-Berraquero y A. Ramos-Cormenzana 363
- Contribución al conocimiento de los complejos de Cu(I) con el bromuro bromhidrato del 2-aminoetilisotiouonio (AET), por G. Noguera y R. García-Villanova 373

TRABAJOS DE COLABORACION

- Determinación espectrofotométrica e identificación de Cd(II) con piriliden-o-hidroxi-anilina, por F. Capitán, F. Salinas, L. F. Capitán-Vallvey 379
- Crítica de libros 391

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA,
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.

II.—CROMATOGRAFIA EN FASE GASEOSA”

por
F. LAZARO y R. GARCIA-VILLANOVA

RESUMEN

Se ha realizado un estudio analítico por cromatografía gaseosa de 34 muestras de los aceites vendidos en Granada.

La cromatografía gaseosa confirma la adulteración de las muestras 12, 22,

RESUME

On a effectué une étude analytique par chromatographie gazeuse de 34 échantillons des huiles d'olive vendus á Granada.

La chromatographie gazeuse confirme l'adulteration des échantillons numéro 12, 22,

SUMMARY

An analytical study in 34 samples of the olive oils sold in Granada has been realized by gas chromatography.

The gas chromatography confirms the adulteration of the samples number 12, 22,

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) hemos podido confirmar el interés de las técnicas analíticas convencionales en la detección de fraudes en el aceite de oliva y cuyo estudio ha sido reali-

zados sobre 34 muestras elegidas al azar en los comercios de Granada y de las cuales, 27 corresponden a marcas registradas y las siete restantes a productos no envasados, es decir, a granel.

Conservamos en nuestro protocolo los datos de cada una de las muestras (denominación, calidad, procedencia, etc.), y que por razones de discreción omitimos en la presente publicación.

En esta comunicación completamos el estudio de la anterior (1) aplicando a las 34 muestras de aceite de oliva la técnica de cromatografía en fase gaseosa por ser el método cuyos resultados han hecho posible la separación de los ácidos grasos al estado de sus ésteres metílicos con una precisión y selectividad extraordinaria como lo prueban las monografías escritas en estos últimos años por ACKMAN (2 y 3), JAMIESON (4), KUKSIS (5) y STEIN y col. (6), entre otros. Asimismo, la preparación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos para la separación cromatográfica ha sido bien estudiada por BLANK y col. (7) que emplean ácido clorhídrico, AKESSON (8) y PEISKER (9) ácido sulfúrico, BROCKERHOFF (10) hidróxido potásico, ANDERSON y col. (11) metilato sódico y MORRISON y col. (12) fluoruro de boro. Otros muchos más autores se han ocupado de este tema y que no consignamos con el fin de no desviarnos de nuestro propósito.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

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 μ l.

Reactivos

Esteres metílicos de los ácidos grasos de Polyscience Corporation. Acido sulfúrico Merck R.A.

Sodio metálico Merck R.A.

n-Hexano Merck R.A.

Condiciones de trabajo

Al cromatógrafo ya citado con detector de ionización de llama y equipado con las columnas ya descritas, ha sido sometido a las siguientes condiciones:

- Temperatura Manifold - 200°C.
- Temperatura del inyector - 230°C.
- Temperatura de la columna - 170°C.
- Gas portador: Nitrógeno. Flujo 35 ml/min.
- Atenuación según los distintos ácidos grasos.
- Velocidad de registro - 5 mm/min.

La preparación de los ésteres metílicos se ha realizado según (13), pero empleando ácido sulfúrico en vez de ácido clorhídrico y pesada de un gramo de muestra en vez de dos.

Análisis Cualitativo

Se han determinado los tiempos de retención corregidos de los picos de los cromatogramas. Además, la mayoría de estos picos se han identificado por adición de patrones puros. Los tiempos de retención corregidos se han calculado por la fórmula

$$t'_R = \frac{l_t - l_o}{v}$$

siendo l_t la distancia del punto de inyección al máximo del pico, l_o la distancia del punto de inyección al máximo del pico correspondiente a la sustancia no retenida (Hexano) y v la velocidad de registro (5 mm/min.).

Análisis Cuantitativo

Una vez identificados los componentes de las muestras, se ha calculado la proporción relativa por el método de normalización interna. Las áreas de los picos se han determinado a partir de los tiempos de retención y de la altura, una vez tenida en cuenta la atenuación empleada.

Al no disponer de integrador, el porcentaje de cada constituyente se ha calculado según la fórmula

$$A \% = \frac{S_A}{\sum S_i} \cdot 100$$

en la que S_A es el área del pico de un componente, y S_i la suma de las áreas de todos los picos. Debe hacerse constar que si uno o varios componentes están en mínimas cantidades, éstas no se han tenido en cuenta a efectos cuantitativos.

En cada uno de los cromatogramas se ha operado con una atenuación de 16×100 en todos los picos excepto para el ácido oléico (64×100).

En la Tabla I se exponen los porcentajes de ácidos grasos encontrados en las 34 muestras de aceite de oliva analizadas. Las cifras que es consignan representan el valor medio de tres determinaciones cromatográficas concordantes.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los valores encontrados para el *ácido palmítico* ($C_{16\ 0}$) resultan ligeramente inferiores en las muestras n.º 21, 23 y 33. El resto de las muestras dan un porcentaje de este ácido que está dentro de las cifras normales.

Para el *ácido palmitoléico* ($C_{16\ 1}$), todas las muestras dan porcentajes normales y lo mismo ocurre para el *ácido esteárico* ($C_{18\ 0}$).

En cuanto al *ácido oléico* ($C_{18\ 1}$), las muestras 12, 23, 31 y 34 dan porcentajes inferiores a los intervalos más probables fijados para este ácido. El resto de las muestras ofrecen cifras normales.

Para el *ácido linólico* ($C_{18\ 2}$), las cifras encontradas son relativamente altas con relación a los intervalos más probables pero están siempre dentro de los valores considerados extremos, no así las muestras 12, 23, 31 y 34 que rebasan casi en el doble las cifras normales.

En relación al *ácido linolénico* ($C_{18\ 3}$), las muestras 12, 31 y 34 dan cifras próximas al 2,5 %, inadmisibles en un aceite de oliva puro.

TABLA I

Muestra N.º	Acido Palmitico	Acido Palmitoléico	Acido Estearico	Acido Oléico	Acido Linoléico	Acido Linolénico
1	9,04	0,55	2,76	78,50	9,14	—
2	9,19	0,55	2,73	80,26	7,27	—
3	9,18	9,54	2,75	79,16	8,37	—
4	9,39	0,59	2,85	79,63	7,54	—
5	8,98	0,55	3,00	80,33	7,14	—
6	9,17	0,60	3,01	81,67	5,55	—
7	8,11	0,50	2,87	80,26	8,26	—
8	9,49	0,65	2,94	81,57	5,35	—
9	7,90	0,44	3,12	76,31	12,23	—
10	9,25	0,56	2,92	80,29	6,98	—
11	8,23	0,40	2,73	81,08	7,56	—
12	9,26	0,56	3,05	62,91	21,75	2,47
13	9,56	0,62	3,00	75,73	11,07	—
14	9,82	0,68	2,59	79,75	7,16	—
15	8,94	0,57	2,68	78,02	9,79	—
16	10,00	0,70	2,54	76,30	10,46	—
17	9,15	0,53	2,85	77,93	9,54	—
18	9,18	0,60	3,02	79,67	7,53	—
19	10,07	0,63	2,79	80,27	6,24	—
20	7,94	0,37	3,44	77,51	10,74	—
21	8,01	0,36	3,33	80,12	8,18	—
22	11,11	0,89	3,00	71,68	13,29	—
23	7,98	0,55	2,95	66,10	22,42	—
24	8,76	0,51	2,94	83,10	4,69	—
25	9,38	0,53	2,56	78,84	8,69	—
26	10,16	0,64	3,22	77,97	8,01	—
27	9,81	0,51	2,36	77,44	9,88	—
28	9,03	0,41	2,60	76,07	11,89	—
29	9,68	0,53	2,82	77,73	9,24	—
30	9,46	0,56	2,95	82,12	4,91	—
31	9,37	0,52	3,15	62,74	21,46	2,76
32	9,71	0,62	2,68	78,99	8,00	—
33	8,16	0,38	3,21	78,02	10,23	—
34	9,04	0,60	2,91	67,36	17,58	2,51

La cromatografía en fase gaseosa aplicada a las 34 muestras de aceites de oliva estudiadas confirma la adulteración de las muestras 12, 22, 31 y 34, cuyos porcentajes de ácido oléico son inferiores a los intervalos más probables con un aumento notable de la cifra de ácido linólico en las cuatro muestras citadas, de las que tres de ellas (n.º 12, 31 y 34) contienen cantidades de ácido linolénico del 2,5 % aproximadamente. Todo ello viene a corroborar cuanto se confirmó en nuestro anterior trabajo (1) ya citado.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—F. LAZARO y R. GARCIA-VILLANCA: *Ars Pharm.* (en prensa).
- 2.—ACKMAN, R. G., en "Methods in Enzymology" (J. M. Lowenstein, ed.), vol. 14, 329. Academic Press. New York 1969.
- 3.—ACKMAN,
- 4.—JAMIESON, G. R.: *Topics Lipid Chem.*,
- 5.—KUKSIS, A.: *Fette*,
- 6.—STEIN, R. A., SLAWSON, V., and MEAD, J. F.: in "Lipid Chromatographic Analysis" (G. V. Marinetti,
- 7.—BLANK, M. L., VERDINO, B. and PRIVETT, O. S.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 42, 87 (1965).
- 8.—AKESSON, B.: *Eur. J. Biochem.*,
- 9.—PEISKER, K. V.: *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 41, 87 (1964).
- 10.—BROCKERHOFF, H.: *Arch. Biochem. Biophys.*,
- 11.—ANDERSON, R. E., BORRINO, N. R. and REISER, R.: *Lipids*, 5, 161 (1970).
- 12.—MORRISON, W. R. and SMITH, L. M.: *Lipid Res.*,
- 13.—Normas técnicas sobre análisis de aceites. "Boletín Oficial del Estado de 13 de Agosto de 1970". Madrid (1970).