

Gordura vegetal hidrogenada adicionada a manteiga: detecção pelo perfil de ácidos graxos e presença de fitoesteróis

Sabria AUED-PIMENTEL¹, Fabiana Dognani CASTRO²,
Regina Sorrentino MINAZZI-RODRIGUES¹

¹Núcleo de Química, Física e Sensorial – Centro de Alimentos –
Instituto Adolfo Lutz

²Bolsista de Pesquisa do Programa de Formação para
Investigação Científica do Instituto Adolfo Lutz (FEDIAL)

A manteiga é um produto composto essencialmente de gordura láctea (exclusivamente leite de vaca) e, segundo a legislação, para apresentar esta denominação não pode conter outras gorduras, incluindo as de origem vegetal. As adulterações em produtos lácteos são diversificadas e frequentes, visando a vantagens econômicas como, por exemplo, a substituição da gordura láctea por gordura vegetal, de menor preço¹. No Brasil, o Instituto Adolfo Lutz tem contribuído para esclarecer estes episódios de fraude. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo elucidar um caso de fraude em amostras de manteiga com suspeita de adição de gordura vegetal hidrogenada, enviadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Foram analisadas três amostras de manteiga da mesma marca, sendo duas manteigas de primeira qualidade com sal e uma extra sem sal. A autenticidade dos produtos foi investigada avaliando a composição da gordura, isto é, o perfil de ácidos graxos, incluindo os *trans*, e o de esteróis. Estes componentes foram analisados por cromatografia

em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC). Os ácidos graxos foram transformados em ésteres metílicos de ácidos graxos pelo método de Hartman e Lago e analisados em coluna capilar de sílica fundida (SP 2560; 100 m, 0,25 mm, 0,25 μ m) a 176 °C. A temperatura do injetor e detector foi mantida a 250 °C e o gás de arraste utilizado foi o hidrogênio². No caso da análise de esteróis, a amostra foi saponificada e os esteróis livres extraídos com solvente orgânico. Estes foram analisados em coluna capilar de sílica fundida (5% fenil metil silicona, 30 m, 0,25 mm e 0,25 μ m, Marca Ohio Valley, OV5 ms; temperatura da coluna: 265 °C por 30 minutos; rampa de 10 °C/min até 270 °C; 270 °C por 10 minutos; temperatura do injetor: 280 °C; temperatura do detector: 290 °C; razão de divisão (SSL): 1/10; gás de arraste: hidrogênio)³. A identificação dos componentes foi realizada por cocromatografia com padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (4:0 a 24:0) incluindo os *trans*² e padrões de esteróis (colesterol, estigmasterol, campesterol, beta-sitosterol)³. A identidade dos esteróis foi confirmada por cromatografia a gás com detector de massas.

Os resultados obtidos evidenciaram a adulteração das manteigas analisadas, dado que o perfil de ácidos graxos não foi próprio do produto (Tabela 1). Segundo a Portaria 146/96, do Ministério da Agricultura, a gordura láctea autêntica deve apresentar valores da relação entre determinados ácidos graxos dentro de certos limites (Tabela 2)⁴. Nas amostras avaliadas, estes limites foram extrapolados, o que indica a presença de outras gorduras em mistura com a manteiga. O perfil de ácidos graxos *trans* se mostrou característico de gordura vegetal parcialmente hidrogenada (GVPH). A grande variedade, o tipo e o nível de isômeros dos ácidos graxos *trans* observados indicaram a presença de gordura submetida à hidrogenação industrial; os isômeros predominantes foram monoenóicos (18:1) *cis* e *trans* (Figura 1B). Já nas gorduras lácteas autênticas, de animais ruminantes, o processo de biohidrogenação também leva a formação de ácidos graxos *trans*, porém em menor

quantidade, e predomina o ácido *trans* vacênico (18:1 11*t*) (Figura 1A).

Com relação ao perfil de esteróis das amostras analisadas, verificou-se que, além do colesterol – normalmente presente na gordura láctea (Figura 2A) –, foram encontrados fitoesteróis (Figura 2B), característicos de gorduras vegetais. De acordo com a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO), as manteigas apresentam aproximadamente 200 mg de colesterol para cada 100 g de amostra⁵. Para as duas amostras de manteiga comercial autênticas, utilizadas como padrão de referência, verificou-se um conteúdo de 178 e 204 mg de colesterol para cada 100 g de amostra. Já as amostras provavelmente adulteradas continham valores inferiores a 135 mg de colesterol para cada 100 g de amostra, e o conteúdo de fitoesteróis (estigmasterol, campesterol, beta-sitosterol) foi de cerca de 20 mg para cada 100 g de amostra, indicando a presença de uma gordura vegetal em sua mistura.

Tabela 1. Composição de ácidos graxos de amostras de manteiga comercial e valores de referência de uma manteiga autêntica

Ácidos graxos	g /100 g de manteiga			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Manteiga Autêntica
Ácido butírico (4:0)	0,69	0,64	0,58	0,52
Ácido capríco (6:0)	0,64	0,68	0,54	0,42
Ácido caprílico (8:0)	0,47	0,51	0,50	0,26
Ácido cáprico (10:0)	1,10	1,25	1,31	0,58
Ácido láurico (12:0)	1,39	1,54	1,92	0,68
Ácido mirístico (14:0)	4,73	5,37	5,24	2,39
Ácido miristoleico (14:1)	0,36	0,41	0,36	0,21
Ácido pentadecanóico (15:0)	0,46	0,57	0,54	0,25
Ácido palmítico (16:0)	16,07	17,69	14,68	7,14
Ácido palmitoléico (16:1)	0,88	3,00	1,08	0,37
Ácido margárico (17:0)	0,31	0,15	0,38	0,15
Ácido esteárico (18:0)	7,68	8,93	6,78	2,84
Ácido cis-octadecenóico (18:1, cis 9 + 11)	16,05	17,69	14,68	5,61
Ácido linoleico (18:2 cis 9,12)	4,58	3,00	2,44	0,48
Ácido linolênico (18:3)	0,53	0,36	0,66	0,05
Ácido araquídico (20:0)	0,19	0,22	0,20	0,18
Ácido behênico (22:0)	0,09	0,10	0,10	menor que 0,05
Ácido lignocérico (24:0)	menor que 0,05	menor que 0,05	menor que 0,05	menor que 0,05
C16:1 trans	0,22	0,27	0,27	menor que 0,05
C18:1 trans	3,64	4,02	3,18	0,48
C18:2 trans	0,50	0,56	0,46	0,07
C18:3 trans	0,19	0,06	0,05	menor que 0,05

Em função das implicações na saúde decorrentes da ingestão inadequada de ácidos graxos *trans* e da evidência de práticas fraudulentas em produtos lácteos, é fundamental o monitoramento destes alimentos amplamente consumidos pela população.

Os resultados obtidos neste trabalho ilustram como a segurança alimentar pode estar fortemente ligada à questão da autenticidade dos alimentos, pois além das implicações econômicas, esta pode ter implicações na saúde pública.

Tabela 2. Valores da relação entre alguns ácidos graxos da gordura de manteigas comerciais e valores de referência da legislação para gordura láctea

Relação entre ácidos graxos	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Valores para gordura láctea segundo Portaria n°146 de 07/03/96 do MAPA
C14:0/C18:1	0,24	0,24	0,29	≥0,30
C12:0/C10:0	1,26	1,32	1,47	(0,95 - 1,3)
C14:0/C12:0	3,40	3,49	2,73	(3,0 - 4,1)
C10:0/C8:0	2,34	2,34	2,62	(1,85 - 2,3)

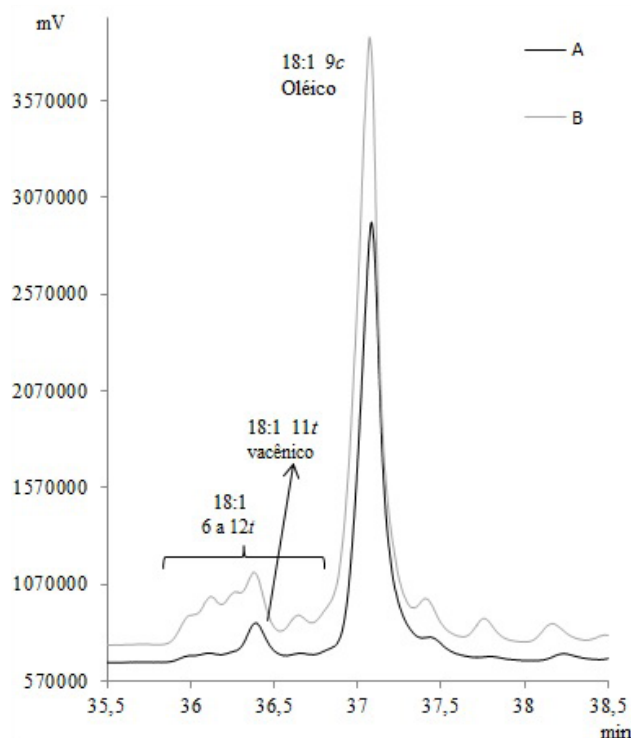


Figura 1. Cromatograma (CG-DIC) de ésteres metílicos de ácidos graxos da região dos isômeros *cis/trans* 18:1 de: A) manteiga comercial de referência; B) manteiga comercial adicionada de gordura vegetal hidrogenada

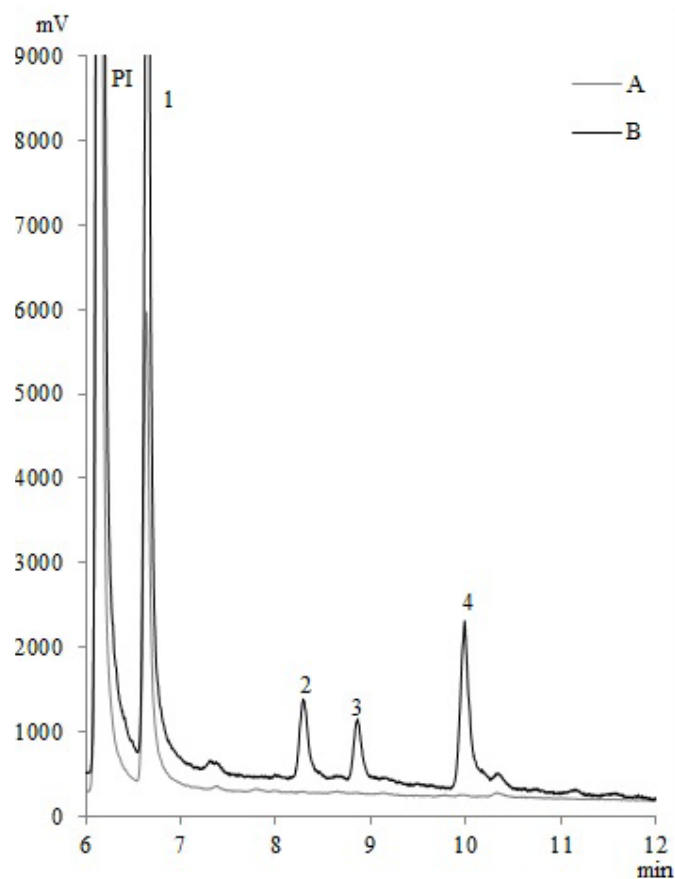


Figura 2. Cromatograma (CG-DIC) de esteróis de: A) manteiga comercial de referência; B) manteiga comercial adicionada de gordura vegetal hidrogenada. 1. Colesterol; 2. Campesterol; 3. Estigmasterol; 4. Beta-sitosterol

REFERÊNCIAS

1. Destaillets F, Wispelaere M, Joffre J, Golay PA, Hug B, Giuffrida F, Fauconnot L, et al. Authenticity of milk fat by fast analysis of triacylglycerols. Application to the detection of partially hydrogenated vegetable oils. *J. Chromatography A*. 2006 out 27;1131(1-2):227-34.
2. Instituto Adolfo Lutz. Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos: Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 4.ed. Brasília: ANVISA; 2005.
3. Duchateau GSMJE, Bauer-Plank CG, Louter AJH, van der Ham M, Boerma JA, van Rooijen JJM, et al. Fast and Accurate Method for Total 4-Desmethyl Sterol(s) Content in Spreads, Fat-Blends, and Raw Materials. *J Am Oil Chem. Soc*. 2002;79(3):273-8.

-
4. Brasil. Ministério da Agricultura do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 146/96, de 07 de março de 1996. Dispõe sobre os Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade de Produtos Lácteos. Diário Oficial da União. 1996 mar. Seção 1.
 5. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentos – NEPA-UNICAMP. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO. 4.ed. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2011.